Über die

Einwirkung von Natriumäthylat

auf die

Dibromide des Di- u. Tribromanethols

sowie die

Dibromide des Isosafrols Mono- und Dibromisosafrols.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt

der hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

von

Paul Hoering

aus Stuttgart.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1897.

Referent: Prof. Dr. A. Michaelis.

Seinen lieben Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552725_0169

Einleitung.

Die Untersuchungen über Anethol, Isoeugenol und andere die Propenylgruppe enthaltende aromatische Substanzen, welche seit einer Reihe von Jahren in dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Stuttgart ausgeführt wurden, haben zu einer Reihe nicht unwichtiger Ergebnisse geführt, insbesondere bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf die durch Anlagerung von Brom entstehenden Dibromide.

Wie sich aus den Mitteilungen von Hell[1], Hell und Portman[2], sowie Hell und Hollenberg[3] entnehmen lässt, führt diese Einwirkung unter Bildung vorübergehender leicht zersetzlicher Zwischenprodukte, deren eigentümliche Natur durch diese Untersuchungen festgestellt ist, im wesentlichen zu Ketonen von der allgemeinen Formel $R-CO-CH_2CH_3$. Hierbei wird beim Anetholdibromid und Monobromanetholdibromid analog wie bei dem Isoeugenoldibromid zuerst das in α-Stellung befindliche Bromatom durch die Äthoxylgruppe ersetzt, und es findet dann weiterhin die Abspaltung des in β-Stellung befindlichen Broms als Bromwasserstoff statt, so dass als Endprodukt ein

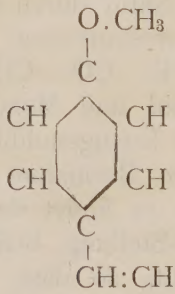
[1]) B. 28. 2835.
[2]) B. 28. 2088.
[3]) B. 29. 682.

α-Propenyläther entsteht, der erst durch Hydrolyse unter Abspaltung von Alkohol, oder durch stärkeres Erhitzen unter Äthylenentwickelung in ein bromfreies Keton übergeht. — Bei diesen Untersuchungen hat sich ferner herausgestellt, dass der Verlauf der Reaktion beeinflusst wird, wenn sich in dem aromatischen Kern noch eine grössere Anzahl von negativen Atomgruppen vorfindet, und ich unternahm es daher auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Hell, die bei der Einwirkung des Natriumäthylats auf die Dibromide des Di- und Tribromanethols entstehenden Produkte einem genaueren Studium zu unterwerfen.

Um ferner diesen Versuchen eine grössere Allgemeinheit zu geben, habe ich meine Untersuchungen auf das Isosafrol ausgedehnt, wo bis jetzt von Wallach und Pond[1] die Einwirkung von Natriumäthylat nur auf das Isosafroldibromid festgestellt worden ist.

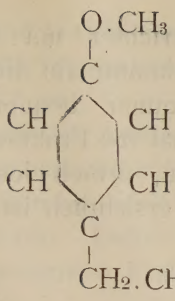
I.

Darstellung des Anethols aus Fenchelöl und Untersuchung desselben auf Isoanethol.



Anethol oder p-Propenylanisol.

[1]) B. 23. 1163.



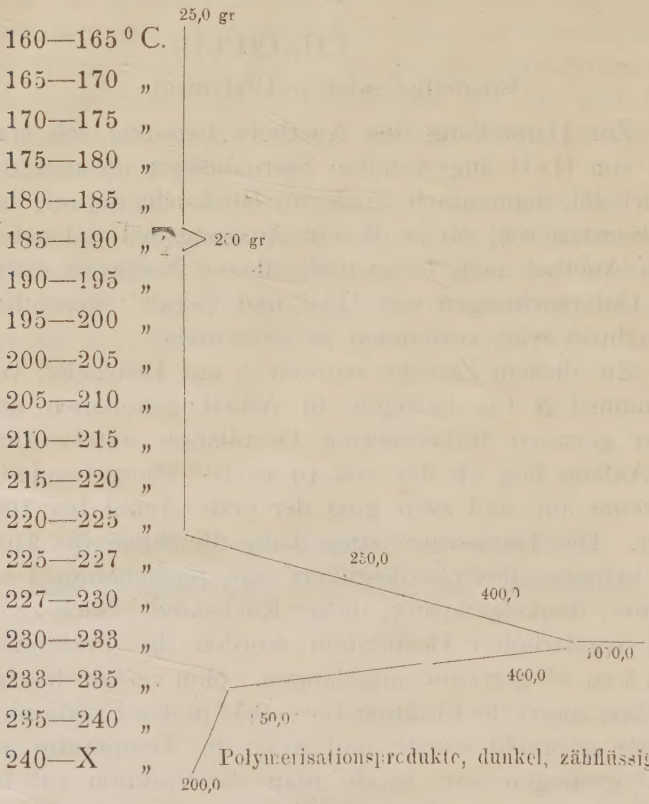
Isoanethol oder p-Allylanisol.

Zur Darstellung des Anethols benutzte ich statt des von Hell angewandten Sternanisöles diesmal das Fenchelöl, namentlich auch mit Rücksicht darauf, um zu konstatieren, ob in diesem Ausgangsmaterial neben dem Anethol auch Isoanethol, dessen Nachweis durch die Untersuchungen von Hell und Gaab[1] wesentlich erleichtert war, vorhanden ist oder nicht.

Zu diesem Zwecke wurden 3 kgr Fenchelöl, von Schimmel & Co. bezogen, in Arbeit genommen und einer genauen fraktionierten Destillation unterworfen. Im Anfang fing ich das von 10 zu 10° übergehende Öl getrennt auf, und zwar ging der erste Anteil bei 160° über. Die Temperatur stieg dann allmählich bis 240°, wo beinahe alles überdestilliert war, ausgenommen ein kleiner, dunkelgefärbter, dicker Rückstand. Nach zweimal wiederholter Destillation wurden die Fraktionen von 5 zu 5° getrennt aufgefangen. Man verfuhr hierbei so, dass zuerst die Fraktion 160—165° in den Fraktionierkolben gebracht wurde, und wenn die Temperatur auf 165° gestiegen war, setzte man die Fraktion 165 bis 170° zu u. s. w. Um das lästige und zeitraubende Unterbrechen der Destillation zu vermeiden, wurde ein doppelt durchbohrter Korken für den Fraktionieraufsatz verwendet, so dass sich neben dem Thermometer noch

1) B. 29. 344.

ein kleiner Scheidetrichter mit enger Ausflussröhre anbringen liess, man konnte auf diese Weise die nächstfolgende Fraktion immer bequem zufliessen lassen. Nachdem noch fünfmal die Fraktionen von 5 zu 5 Grad durchdestilliert waren, erhielt ich folgende Resultate, wie aus der Tabelle ersichtlich ist.



Die Hauptmenge des Destillats, das Anethol, hatte sich immer mehr nach oben verschoben, so dass dasselbe von 230—235 ° überging, während sich nach unten noch bei 185—190 ° eine grössere Fraktion ansammelte. Die Fraktion 230—233 ° war fast vollständig farblos, während die anderen mehr oder minder gelblich gefärbt waren.

Da nach Hell und Gaab[1] das Isoanethol zwischen 208 und 214° übergeht, so untersuchte ich die letzten 9 Fraktionen von 205° an.

Nach eben genannten Autoren ist es besonders leicht, das Monobromisoanetholdibromid darzustellen und durch sein Verhalten bei der Oxydation mit Chromsäure zu characterisieren. Daher wurde der Versuch gemacht, sämtliche genannten Fraktionen in diese Verbindung überzuführen.

Die Bromierung nahm ich nach Hell und Günthert vor, indem das Öl in der doppelten Menge reinen wasserfreien Äthers gelöst und in diese Lösung unter Abkühlung und beständigem Umrühren die berechnete Menge Brom (2 Mol.) so langsam wie möglich eingetragen wurde. Doch fand ich bei den öfters wiederholten Bromierungen des Anethols, dass diese grosse Vorsicht sowie das Abkühlen garnicht notwendig sind, wenn nur für gutes Umrühren gesorgt wird, wozu sich ein Witt'scher Centrifugalrührer vorzüglich eignet. Besonders das zweite Molekül Brom kann man rasch zufliessen lassen. Hierbei wurde nun gefunden, dass die Fraktionen 227-233°, 230-233°, 233-235° und 235-240° sofort nach dem Verdunsten des Äthers erstarrten. Diese festen, von etwas überschüssigem Brom bräunlich gefärbten Massen wurden jede für sich in Behandlung genommen, wie später noch angegeben wird.

Die auf die gleiche Art bromierten Fraktionen 205-210°, 210-215°, 215-220°, 220-225° und 225-227° bildeten dicke, zähflüssige Schmieren, die selbst nach wochenlangem Stehen sowie Trocknen im Exsiccator nicht erstarrten. Auch durch Behandeln mit Wasser, Alkohol, Äther, Petroläther sowie Eisessig konnte keine Krystallisation erreicht werden. Nur in der Fraktion 225-227° konnten nach sehr langer Zeit winzig kleine Krystalle

[1]) B. 29. 344.

bemerkt werden, die nach Anreiben mit wenig Alcohol und Absaugen gewonnen werden konnten. Doch zeigte sich, dass dieselben aus Monobromanetholdibromid bestanden von Anethol herrührend, das noch in dieser Fraktion zurückgeblieben war. Es wurde nun versucht, ob aus diesen Schmieren durch Oxydation mit Chromsäure nicht ein Keton erhalten werden konnte und zwar in krystallinischer Form. Ich rieb daher je 10 gr des bromierten Öls mit Eisessig an und trug 5,5 gr Chromsäure ebenfalls in Eisessig gelöst ein, worauf man auf dem Wasserbade erwärmte, nachdem die Reaktion in der Kälte nachgelassen hatte. Die rein grüne Flüssigkeit wurde nach beendigter Oxydation in die 6 bis 8fache Menge dest. Wassers eingegossen. Doch zeigte sich bei all den Fraktionen (205°-227°), dass sich das erhoffte Keton nicht gebildet hatte, denn die oxydierten Öle erstarrten nicht nach dem Auswaschen mit Wasser, sondern es hinterblieb eine weiche schmierige Masse, die auch nicht durch Übergiessen von Alkohol fest wurde, wie dies bei dem von Hell und Gaab dargestellten Keton[1] der Fall war.

Es ist daher anzunehmen, dass im Fenchelöl Isoanethol nicht enthalten ist.

Untersuchung der Fraktionen 227°-240°.

Aus den früheren Untersuchungen von Hell und seinen Schülern Gärttner, v. Günthert und Breuninger geht hervor, dass das Anethol zwischen 227 bis 235° übergeht und sich beim Bromieren desselben mit 2 Mol. Brom das Monobromanetholdibromid bildet. Beim Oxydieren mit Chromsäure erhielten dieselben ein Keton. Beim Einwirken mit Kaliumpermanganat auf dieses erhielten aber Günthert und Breuninger andere Resultate als Gärttner. Letzterer hatte nämlich

[1]) B 29, 246.

neben Bromanissäure eine Ketonsäure erhalten, die Günthert und Breuninger (von Anethol aus Sternanisöl gewonnen) nicht mehr erhalten konnten. Auch aus dem entsprechenden Keton des Isoanethols konnte Hell und Gaab diese Ketonsäure nicht erhalten, wie doch angenommen werden sollte. Da nun Gärttner Anethol von unbekannter Herkunft verwendet hatte, so war es von Interesse das aus Fenchelöl gewonnene Anethol einmal näher zu untersuchen, ob sich hier eine isomere Verbindung vorfindet, die diese Ketonsäure liefert.

Zu diesem Zwecke wurden die aus den Fraktionen 227—230°, 230—233°, 233—235° und 235—240° erhaltenen Monobromdibromide jedes für sich auf folgende Weise gereinigt und umkrystallisiert.

Die von überschüssigem Brom noch braun gefärbten Krystallkuchen wurden im Porzellanmörser zerrieben und etwas Alkohol hinzugefügt. Nachdem jede Fraktion für sich so behandelt und von dem Alkohol, der das Brom und die Mutterlauge aufgenommen hatte, befreit war, wurden die schon beinahe farblosen Krystallmassen aus Petroläther umkrystallisiert, was so oft wiederholt wurde, bis ein konstanter Schmelzpunkt erreicht war. Ich fand dabei, dass der Schmelzpunkt nicht wie von Gärttner angegeben bei 108°, sondern bei 112,5° liegt. Ferner wurde die Beobachtung gemacht, dass man viel schneller zu einem reinen Monobromanetholdibromid gelangt, wenn man nach dem ersten Umkrystallisieren in Petroläther zum zweiten mal aus Äther und zum Schluss noch einmal aus Petroläther umkrystallisiert. Im übrigen stimmte dieses Monobromanetholdibromid mit den von Gärttner, Günthert und Breuninger gemachten Angaben überein.

Brombestimmung:
aus 0,1640 gr Substanz
AgBr 0,2385 gr = 0,1015 Br.

Berechnet:	Gefunden:
Br = 62,01 %.	Br 61,88 %.

Aus sämtlichen angegebenen Fraktionen wurden die gleichen Resultate erhalten und fast theoretische Ausbeuten erzielt.

Überführung in das Keton.

$$C_6H_3Br\begin{matrix}OCH_3\\COCHBrCH_3\end{matrix}.$$

Nach Hell und Gärttner bildet sich dieses Keton durch Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung.

Es wurden daher je 30,0 gr von den 4 letzten Fraktionen für sich getrennt in einer grösseren Porzellanschale in Eisessig gelöst, und eine Lösung von 16,2 gr Chromsäure in heissem Eisessig nach und nach zugesetzt. Es erfolgte im Anfang eine heftige Reaktion unter Entwicklung von Bromdämpfen, und als diese nachliess, wurde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei das freigewordene Brom vollends verjagt wurde. Die Lösung trug man nun in die 6fache Menge kalten Wassers ein, rührte gut um, liess 24 Stunden ruhig stehen und saugte dann die grüngefärbte Mutterlauge von dem weissen Niederschlag ab. Derselbe wurde so lange mit Wasser ausgewaschen, bis er ganz entfärbt war. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde das Keton in schönen weissen Nadeln erhalten, welche bei 99° schmolzen. Die Ausbeute war eine sehr gute und die Schmelzpunkte, sowie die Analysen fielen für die aus den verschiedenen Fraktionen erhaltenen Krystalle gleich aus und stimmten auf das gebromte Keton von der Formel:

$$C_6H_3Br\begin{matrix}OCH_3\\ CO\,CH\,Br\,BH_3.\end{matrix}$$

Um nun über die Konstitution dieses Ketons Aufschluss zu erhalten, wurde dasselbe einer Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen. Hell und Gärttner hatten, wie schon erwähnt, bei der Oxydation dieses Ketons Bromanissäure und daneben eine ziemliche Menge einer Ketonsäure

$$C_6H_3Br\begin{matrix}OCH_3\\ CO\,CH_2\,COOH\end{matrix}$$

erhalten, woraus zu schliessen wäre, dass die Formel des zweifach gebromten Ketons

$$C_6H_3Br\begin{matrix}OCH_3\\ CO\,CH_2\,CH_2\,Br\end{matrix}$$

ist. Daneben hatten sie aber auch geringe Mengen von Essigsäure erhalten, was für die Formel

$$C_6H_3Br\begin{matrix}OCH_3\\ CO\,CH\,Br\,CH_3\end{matrix}$$

spricht. Breuninger dagegen, der diese Versuche mit Anethol aus Sternanisol wiederholte, fand, dass sich nur Bromanissäure und Essigsäure bildete und nahm daher letztere Formel als die richtige an.

Um diese Frage bei dem von Anethol aus Fenchelöl dargestellten gebromten Keton zu entscheiden, wurde folgendermassen verfahren:

Oxydation des Ketons mit Kaliumpermanganat.

20,0 des Ketons wurden mit einer 3 At. Sauerstoff entsprechenden Menge wässriger Kaliumpermanganatlösung bis zur vollständigen Entfärbung gekocht. Hierauf noch einmal eine 2 Atomen Sauerstoff entsprechende Menge Kaliumpermanganat zugegeben und wiederum bis zur Entfärbung gekocht. Das gebildete Mangansuperoxydhydrat wurde nun zunächst abfiltriert

und das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert, wodurch sich ein weisser voluminöser Niederschlag ausschied, der dem äusseren Aussehen nach schon auf Bromanissäure hindeutete. Durch Erwärmen wurde dieser Niederschlag kompakter gemacht, hierauf abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet. Er war in siedendem Wasser nur wenig löslich, dagegen leicht löslich in Äther, Alkohol, sowie in kaustischen und kohlensauren Alkalien. In letzteren löste er sich unter Kohlensäureentwicklung, was die Bildung einer Säure bewies. Aus einer konzentrierten alkoholischen Lösung schied sich die Säure in kleinen Nadeln ab, deren Schmelzpunkt bei 213—214^0 lag, was mit dem Schmelzpunkt der Bromanissäure übereinstimmt.

Eine Brombestimmung ergab

aus 0,1742 gr Substanz

AgBr 0,1410 gr = 34,48 % Br.

Gefunden;	Berechnet:
Br = 34,48 %.	Br 34,63 %.

Verbrennung:

von 0,1751 gr Substanz

CO_2 0,2660 gr = 41,43 %.

H_2O 0,0599 gr = 3,16 „

Gefunden:	Berechnet auf Bromanissäure:
C = 41,43 %.	C = 41,58
H = 3,16 „	H = 3,03
Br = 34,48 „	Br = 34,63
	O = 20,76

$$C_6H_3Br<\begin{matrix}OCH_3 & (1)\\ COOH & (4)\end{matrix}$$

Demnach hatte sich Bromanissäure in reichlicher Menge gebildet.

Um vorhandene Essigsäure nachzuweisen, wurde das Filtrat der Bromanissäure verwendet, indem mit

Wasserdampf überdestilliert wurde. Dieses Destillat, welches sauer reagierte, wurde nun weiterhin mit kohlensaurem Silber versetzt und gekocht, um vorhandene Säure in das Silbersalz überzuführen. Nach dem Filtrieren engte man weiterhin diese Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein, wobei sich nach dem Erkalten lange Nadeln ausschieden, deren Äusseres schon auf essigsaures Silber hindeutete. Nach dem Absaugen wurden dieselben getrocknet und eine Silberbestimmung vorgenommen.

0,1500 gr des Silbersalzes hinterliessen:
0,0969 gr Ag = 64,46 % Ag.

Gefunden:	Berechnet:
Ag = 64,46 %.	Ag 64,67 %.

Somit war die Bildung von Essigsäure und Bromanissäure nachgewiesen und zwar in solcher Menge, dass sie als Hauptoxydationsprodukt angesehen werden mussten. Dieses Resultat war für das Keton aus den 4 Fraktionen dasselbe.

Untersuchung auf Ketonsäure.

Um zu sehen, ob die von Hell und Gärttner nachgewiesene Ketonsäure sich etwa gebildet hatte, wurden die 4 Destillationsrückstände jeder für sich wiederholt mit Äether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb eine ziemlich geringe Menge eines bräunlichen harzigen Rückstandes, der bald fest wurde. Da nach Gärttner die Ketonsäure in Wasser leicht löslich ist, wurde der Rückstand mit Wasser ausgekocht. Es löste sich aber nur eine ganz geringe Menge, die sich beim Erkalten wieder in kleinen Krystallen ausschied. Getrocknet zeigten dieselben den Schmelzpunkt der Bromanissäure 213—214° und mussten demnach als solche angesehen werden.

Der in Wasser ungelöst gebliebene Teil des ätherischen Auszuges löste sich in Ammoniak beinahe vollständig, worauf er filtriert und mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert wurde. Es schied sich eine Säure ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol ebenfalls den Schmelzpunkt 213—214° zeigte und auch als Bromanissäure anzusehen ist.

Sämtliche vier Destillate ergaben die gleichen Resultate.

Das Auftreten von Bromanissäure und Essigsäure, sowie das Fehlen einer Ketonsäure bei der Oxydation dieses gebromten Ketons zeigten, dass die von Hell und Breuninger aufgestellte Formel

$$C_6H_3Br\begin{matrix}OCH_3\ 1\\ \\ CO\,CH\,Br\,CH_3\ .\ 4\end{matrix}^{\ 2}$$

als bewiesen betrachtet werden muss.

(Die Ansicht von Hell[1], dass es nicht unwahrscheinlich ist, dass sowohl bei dem aus Monobromanethol- als auch aus Monobromisoanetholdibromid erhaltenen Keton eine labile Form existiert, welche leichter angreifbar und durch nascierenden Sauerstoff bei der Oxydation eine Ketonsäure lieferte, hat nach meiner Ansicht eine Bestätigung erfahren bei dem Verhalten des Ketons aus Dibromanetholdibromid.)

Versuche aus dem gebromten Keton den Ketonalkohol darzustellen.

$$\left(C_6H_3Br\begin{matrix}OCH_3\\ CO\,CH\,Br\,CH_3\end{matrix}\right)$$

Gebromtes Keton.

Breuninger, der dies schon versucht hatte, fand, dass alkoholisches Kali ebenso wie Kaliumpermanganat

[1]) B. 29. 349.

einwirkte, indem das Keton sofort in Bromanissäure und Essigsäure zerfällt.

Auch mir glückte es nicht trotz aller Vorsichtsmassregeln, des Ketonalkohols habhaft zu werden, da sich bei einer Zersetzung des Ketons immer Bromanissäure bildete, sowohl bei Einwirkung von alkoholischer als wässriger Kalihydratlösung.

Als ich diese Versuche noch auf Barythydrat ausdehnte, zeigte die Analyse, dass hier dieselbe Reaktion vor sich geht wie beim Kalihydrat.

Einwirkung von Kaliumacetat auf das Keton.

Breuninger, der Kaliumacetat in alkoholischer Lösung auf das gebromte Keton einwirken liess, und zwar in einer Wasserbadbombe, fand, dass eine Umsetzung stattfindet, indem sich Kryställchen von Bromkalium abschieden. Beim Abdampfen der braungefärbten alkoholischen Lösung erhielt er ein braunes, bald erstarrendes Harz, das sich als unverändertes Keton, sowie Bromanissäure erwies. Einen anderen Körper konnte er bei dieser Reaktion nicht beobachten. Die gebildete Essigsäure vermochte er in diesem Falle nicht nachzuweisen wegen der Anwendung von Kaliumacetat.

Demnach wirkte Kaliumacetat in der gleichen Weise wie Kaliumhydroxyd, Barythydrat und Kaliumpermanganat ein, unter Bildung von Bromanissäure und Essigsäure.

Dieser Versuch wurde von mir wiederholt, indem ich auf 10 gr Keton die berechnete Menge Kaliumacetat in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler einwirken liess. Es schied sich hierbei bald Bromkalium ab und nach dreistündigem Sieden wurde der Alkohol zum grössten Teile abdestilliert, wobei sich farblose Krystalle

abschieden, die mit Wasser ausgelaugt wurden, um das Bromkalium vollständig zu entfernen.

Beim Umkrystallisieren aus Alkohol schieden sich sehr schöne feine, nadelförmige, farblose Krystalle ab, die einen seidenartigen Glanz besassen und sehr voluminös waren. Sie lösten sich leicht in Äther, Petroläther und Chloroform, in Wasser, Säuren und Alkalien waren sie unlöslich. Unter dem Mikroskope hatten die Kryställchen leistenartige Form. Die Spaltungsstücke waren sehr lebhaft polarisierend und gerade auslöschend. Da ihr Schmelzpunkt bei 87° lag und ihr Äusseres auch sehr verschieden vom Keton war, so musste das Acetat eingewirkt haben, was auch folgende Analysen bestätigen.

Brombestimmung:

aus 0,0965 gr Substanz
0,0606 AgBr = 26,44 % Br.

Verbrennung:

aus 0,1203 gr Substanz
CO_2 0,2100 gr = 47,60 % C.
H_2O 0,0477 gr = 4,40 „ H.

Diese Zusammensetzung stimmt auf das Acetat des Ketons, und die Reaktion wäre folgendermassen verlaufen:

$$C_6H_3Br\begin{matrix}O_2CH_3\\COCHBrCH_3\end{matrix} + CH_3COOK =$$

$$KBr + C_6H_3Br\begin{matrix}OCH_3\\COCH(C_2H_3O_2)CH_3.\end{matrix}$$

Gefunden:	Ausgerechnet:
C = 47,60 %.	C = 47,84 %.
H = 4,40 „	H = 4,31 „
Br = 26,44 „	Br = 26,57 „

Einwirkung von benzoësaurem Kali auf das Keton.

2,0 gr zu diesem Zwecke frisch dargestelltes benzoësaures Kali wurden mit 5.0 gr Keton in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler einige Stunden erhitzt, wobei sich Bromkalium abschied. Nach Abdampfen des Alkohols und Auslaugen der krystallinischen Masse mit Wasser hinterblieben farblose Krystalle, die in Äther, Petroläther, Alkohol und Chloroform löslich waren, dagegen unlöslich in Säuren und Alkalien. Sie wurde aus Alkohol umkrystallisiert, wobei sich schöne, farblose, monokline Krystalle ausschieden, die geruch- und geschmacklos waren. Auslöschungsschiefe zur Längsrichtung c. 20°. Polarisationsfarben sehr schwach. Schmelzpunkt 116°.

Brombestimmung:

aus 0,2112 gr Substanz
AgBr 0,1083 gr = 21,83 % Br.

Elementaranalyse:

aus 0,1850 gr Substanz
CO_2 0,3798 gr = 55,99 % C.
H_2O 0,0716 gr = 4,30 % H.

Nach diesen Analysen hat das benzoësaure Kali wie folgt auf das Keton eingewirkt:

$$C_6H_3Br\begin{matrix}OCH_3\\COCHBrCH_3\end{matrix} + C_6H_5COOK =$$

$$BrK + C_6H_3Br\begin{matrix}OCH_3\\COCH(C_6H_5CO_2)CH_3.\end{matrix}$$

Gefunden:	Ausgerechnet:
C = 55,99 %.	C = 56,19 %.
H = 4,30 „	H = 4,13 „
Br = 21,83 „	Br = 22,03 „
	O = 17,64 „

Darstellung des Dibromanetholdibromid.

$$C_6H_2Br_2 \begin{matrix} O\,CH_3 \\ CH\,Br\,CH\,Br\,CH_3. \end{matrix}$$

Hell und Günthert stellten zuerst das Dibromanetholdibromid dar durch Behandeln des Monobromanetholdibromids mittelst der berechneten Menge Brom in zugeschmolzenen Röhren und längeres Erhitzen auf 100°.

Da aber auf diese Weise die Ausbeute äusserst gering war, und Brom schon in der Kälte einwirkt, versuchte Breuninger Brom solange in offener Röhre einwirken zu lassen, als sich Bromwasserstoff entwickelte, worauf er die Röhre zuschmolz und 4 Stunden im Wasserbade erhitzte. Auch hier erhielt er eine zähe, dickflüssige Masse, aus der erst bei langem Stehen kleine Krystalle sich ausschieden. Da diese Ausbeuten zu grösseren Versuchen nicht genügend Material lieferten, suchte er weiter nach einer besseren Methode, und fand zuletzt, dass durch längeres Einwirken von Brom am Rückflusskühler etwas bessere Ausbeute erzielt wurden. Aus der harzigen Masse schieden sich aber auch bei dieser Darstellungsart nur sehr langsam Krystalle ab, die einen Schmelzpunkt von 113° zeigten.

Ich versuchte nun nach der verbesserten Methode von Breuninger das Dibromanetholdibromid darzustellen und behandelte zuerst 4 Portionen Monobromanetholdibromid à 20,0 gr auf die angegebene Weise mit Brom. Da sich aber nach 8tägigem Stehen noch keine Krystalle ausgeschieden hatten, versuchte ich es mit einer grösseren Portion und liess Brom im Überschuss auf 100 gr Tribromid einwirken. Der Rundkolben, in welchen das Tribromid gebracht werden sollte, wurde mit einem doppelt durchbohrten Korken versehen, in dessen eine Öffnung man einen enghalsigen Scheidetrichter brachte und dessen andere Öffnung mit einem schiefaufsteigenden Kühler verbunden wurde.

Die sich entwickelnden Dämpfe von Bromwasserstoffsäure wurden nun in dem Wasser der als Vorlage dienenden Flasche absorbiert, während Bromdämpfe sich im Kühler kondensierten und zurückflossen.

Die Einwirkung des Broms auf das Monobromanetholdibromid ging nur träge vor sich. Als sich in der Kälte kein Bromwasserstoff mehr entwickelte, wurde noch einmal 2 mal 12 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich keine Bromwasserstoffdämpfe mehr entwickelten. Das überschüssige Brom wurde vollends vertrieben und die gelblich-braune zähe Masse bei Seite gestellt. Aber es war nicht möglich, Krystalle daraus zu erhalten.

In den 4 ersten Portionen hatten sich inzwischen wenige Kryställchen ausgeschieden, doch war die Ausbeute so gering, dass nicht viel damit angefangen werden konnte, während die 100,0 gr Tribromid, welche auf einmal in Arbeit genommen worden waren, keine Ausbeute ergaben. Ich suchte daher nach einer besseren Methode das Tetrabromid darzustellen, doch wenn ich Krystalle erhielt, so war dies immer unverändertes Monobromanetholdibromid.

Da nun das Brom auf das Tribromid so träge einwirkte, dagegen bei der Überführung von Anethol zu Tribromid eine so lebhafte Reaktion unter Wärmeentwicklung stattfindet, so versuchte ich, diese frei werdende Energie zu benutzen, indem ich Anethol direkt in Brom eintrug.

Zu diesem Zwecke wurde, an dem schon beschriebenen Apparat statt des Rundkolbens ein solcher mit langem Hals befestigt und etwas mehr Brom hineingebracht als dem zu bromierenden Anethol entsprach. Dieses wurde in den Scheidetrichter gegossen und tropfenweise in das Brom eingetragen unter Kühlung des Kolbens und bisweiligem Hin- und Herbewegen. Es fand hierbei eine energische Einwirkung statt, nach

deren Beendigung die Masse bald erstarrte, und nun einen festen krystallinischen Kuchen darstellte, von dem man das überschüssige Brom entfernen und zur nächsten Bromierung verwenden konnte. Den Kuchen zerkleinerte ich und liess ihn einige Tage unter dem Abzuge stehen, wobei bräunliche feste Stücke resultierten. Dieselben wurden nun in möglichst wenig Petroläther durch Erhitzen am Rückflusskühler gelöst: wobei sich beim Erkalten eine filzartige Krystallmasse abschied, die durch Absaugen von der Lauge getrennt wurde. Dieselbe wurde mit etwas Petroläther ausgewaschen und noch zweimal aus demselben Lösungsmittel umkrystallisiert. Es wurden hierbei äusserst feine nadelförmige farblose Krystalle erhalten von sehr voluminöser Beschaffenheit.

Sie sind geruchlos und lösen sich in Äther, Petroläther, Chloroform und Alkohol, unlöslich sind sie in Wasser, Säuren und Alkalien. Schmelzpunkt 112°. Da Breuninger den Schmelzpunkt 113° für das Dibromanetholdibromid angegeben hat, so war ich zuerst der Meinung, es läge derselbe Körper vor, bei einer Brombestimmung zeigte es sich aber, dass ich ein Tribromanetholdibromid erhalten hatte, wie bei der Behandlung dieses Pentabromids näher angegeben wird.

Es lag nun nahe die Lauge zu untersuchen, ob hier nicht etwa das gesuchte Tetrabromid enthalten sei. Ich goss daher die noch von Brom braungefärbte Lauge in flache Krystallisierschalen, wo sich beim Verdunsten des Petroläthers grosse Krystalle ausschieden. Dieselben wurden mit etwas Alkohol abgewaschen und in Petroläther umkrystallisiert, bis sie den konstanten Schmelzpunkt 101,5° zeigten. Sie erreichten eine ausserordentliche Grösse und waren gut ausgebildet.

In Äther, Petroläther, Benzol, Chloroform und Alkohol waren sie leicht löslich, unlöslich in Wasser,

Alkalien und Säuren. Beim Erhitzen mit Alkohol blieb nach dem Verdunsten desselben eine Schmiere zurück.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

Brombestimmung:

aus 0,1076 gr Substanz AgBr 0,1738 gr = 68,60% Br.

Elementaranalyse:

aus 0,2152 gr Substanz

$CO_2 = 0{,}2020 = 25{,}60\%$ C.

$H_2O = 0{,}0426 = 2{,}20$ „ H.

Die Formel für das Dibromanetholdibromid verlangt:

$$C_6H_2Br_2 \begin{matrix} O\,CH_3 \\ CH\,Br\,CH\,Br\,CH_3. \end{matrix}$$

Berechnet:	Gefunden:
C = 25,71%	C = 25,60%
H = 2,14 „	H = 2,20 „
Br = 68,66 „	Br = 68,60 „

Da Breuninger als Schmelzpunkt für das von ihm dargestellte Dibromanetholdibromid 113° angegeben hat, so untersuchte ich das nach seiner Vorschrift erhaltene Tetrabromid.

(Einwirken von Brom auf Monobromanetholdibromid am Rückflusskühler). Es hatten sich wie schon früher angegeben nach längerem Stehen kleine Krystalle ausgeschieden, die von den zähen anhängenden Massen durch Anreiben mit wenig Alkohol befreit und in Petroläther umkrystallisiert wurden. Doch war der äussere Habitus der Krystalle den nach meiner Methode dargestellten gleich und sie zeigten ebenfalls den konstanten Schmelzpunkt 101,5°

Isomere Modifikation des Dibromanetholdibromid bei 87° schmelzend.

Bei den Versuchen das Dibromanetholdibromid aus

dem Tribromid darzustellen, wurden wie schon erwähnt, bei einem Versuche auf einmal 100,0 gr Tribromid der Einwirkung von Brom im Überschuss ausgesetzt, und zwar zuerst in der Kälte, dann in der Hitze. Nachdem endlich das Brom nicht mehr einzuwirken schien, wurde dasselbe entfernt, wobei eine zähe schwerflüssige klare Masse zurückblieb, in der sich nach wochenlangem Stehen keine Krystalle ausschieden. Ebenso wurde aus den verschiedensten Lösungsmitteln immer dieser flüssige Körper wieder erhalten. Zuletzt versuchte ich die ganze Masse in Petroläther zu lösen, wobei beim Erkalten sich die Masse flüssig abschied, so dass der Petroläther darüber stand und abgegossen werden konnte. Diese Lauge wurde einige Tage sich selbst überlassen, wobei nach Verdunsten des Petroläthers ein fester Körper zurückblieb. Durch Tierkohle liess er sich vollständig entfärben, doch war er so leicht in Äther, Petroläther, Alkohol und Chloroform löslich, dass er erst nach fast vollständigem Verdunsten der Lösungsmittel sich ausschied. Aus Petroläther hinterblieben glanzlose, warzenförmige Gebilde. Schmp. 87°.

Unter dem Mikroskope stellten die zerriebenen warzenförmige Gebilde ein krystallinisches Pulver dar.

Brombestimmung:

aus 0,1076 gr Substanz = AgBr 0,1730 gr.

Berechnet:	Gefunden:
68,66 % Br.	68,41 % Br.

Einwirkung von Natriumäthylat auf Dibromanetholdibromid.

Schmp. 101,5°.

Auf ein Molekül dieses Körpers liess ich zuerst ein Molekül Natriumäthylat einwirken, indem ich 0,25 gr Na in wasserfreiem Alkohol auflöste und

5,0 gr des Tetrabromids eintrug. Nach einstündigem Erhitzen am Rückflusskühler wurde der Alkohol abdestilliert, doch hinterblieb ein hellgelbes Öl, das nicht fest wurde. Ich wiederholte daher den Versuch und liess die Natriumäthylatlösung so lange am Rückflusskühler einwirken, bis die alkalische Reaktion verschwunden war, wobei eine Abscheidung von Bromnatrium beobachtet werden konnte. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand in Äther aufgenommen, mit Wasser mehrmals ausgeschüttelt und der ätherische Auszug mit Chlorcalcium entwässert. Hierauf destillierte man den Äther grösstenteils ab und goss den Rest in eine Krystallisierschale. Hier schieden sich grosse Krystalle aus, die sehr leicht in Alkohol, Petroläther, Chloroform, Benzol und Äther löslich waren und mehrmals aus Petroläther umkrystallisiert wurden. Schmelzpunkt 58°.

Brombestimmung:

I. aus 0,1892 gr Substanz = 0,2766 gr AgBr
0,1177 gr Br = 62,26 % Br

II. aus 0,1276 gr Substanz = 0,1867 gr AgBr
0,0794 gr Br = 62,27 % Br.

Verbrennung:

I. aus 0,2001 gr Substanz
CO_2 0,2295 gr = 31,28 % C
H_2O 0,0435 gr = 2,41 „ H

II. aus 0,2238 gr Substanz
CO_2 0,2560 gr = 31,22 % C,
H_2O 0,0501 gr = 2,48 „ H.

Diese Zahlen stimmen nun auf die Formel

$$C_6H_2Br_2\begin{matrix}O\,CH_3\\CHBr\,CHBr\,CH_3\end{matrix} + CH_3CH_2ONa =$$

$$NaBr + CH_3CH_2OH + CH_2Br_2\begin{matrix}O\,CH_3\\CH\,CBr\,CH_3.\end{matrix}$$

(p-β-Brompropenylanisol).

$$C_6H_2Br_2 \begin{matrix} O\,CH_3 \\ CH = C\,Br - CH_3 \end{matrix}$$

(Dass sich nicht der Körper von der Formel RCBr:CH.CH_3 gebildet hat, wird bei der Oxydation des Ketons bewiesen werden.)

Berechnet:	Gefunden:
Br = 62,33 %.	Br = 62,27 %.
C = 31,16 „	C = 31,25 „
H = 2,33 „	H = 2,44 „

Hat sich obige Verbindung gebildet, so befindet sich in der in p-Stellung befindlichen Propenylgruppe $R - \begin{matrix} C \\ H \end{matrix} = \begin{matrix} C \\ Br \end{matrix} - CH_3$ zwischen den zwei ersten Kohlenstoffatomen doppelte Bindung, und es müssen sich demnach noch zwei Bromatome anlagern können. Ich löste daher 2,0 gr dieses Körpers in reinem Äther auf und brachte in diese Lösung die berechnete Menge Brom tropfenweise. Es fand hierbei lebhafte Addition statt, unter Erwärmung und ohne jegliche Bromwasserstoffentwickelung. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein klares, fast farbloses Öl zurück, das im Vakuumexsikkator getrocknet wurde, und das keinerlei Neigung zeigte, fest zu werden. Da weder aus Äther, Chloroform, Petroläther noch Eisessig Krystalle erhalten werden konnten, so versuchte ich einen Teil in wasserfreiem Alkohol zu lösen. Als ich zu diesem Zwecke etwas auf dem Wasserbade erwärmte, erstarrte das ungelöste Öl auf einmal krystallinisch und bildete feine farblose Nadeln. Beim Umkrystallisieren aus Petroläther wurden schöne durchsichtige Krystalle erhalten. Sie waren leicht zerdrückbar, zeigten glän-

zende Spaltflächen und waren doppeltbrechend, wahrscheinlich dem monoklinen System angehörend. Polarisationsfarben waren nur in dünnen Spaltungsstücken lebhaft. Auslöschungsschiefe zur Längsrichtung sehr gross (40°). Sie lösten sich leicht in Äther, Alkohol, Petroläther, Chloroform und Benzol, waren aber unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien.

Schmelzpunkt 92°.

Brombestimmung:

I. aus 0,1953 gr Substanz
AgBr 0,3338 gr = 72,73 % Br.

II. aus 0,1902 gr Substanz
AgBr 0,3299 gr = 73,13 % Br.

Die Formel

$$C_6H_2Br_2 \begin{matrix} OCH_3 \\ CHBrCBr_2CH_3 \end{matrix}$$

verlangt.

Gefunden:	Berechnnt:
73,13 % Br.	73,39 % Br.

Verhalten des p-β-Brompropenylanisol.

Diese Verbindung zeigte ein sehr eigentümliches Verhalten, je nachdem sie aus Petroläther und Äther oder aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

Die aus Äther sowie Petroläther erhaltenen Krystalle waren kompakt, sehr gross, farblos und durchsichtig, während die aus heissem Alkohol ausgeschiedenen zusammengesetzte Konglomerate bildeten von weissem, undurchsichtigem, porzellanartigem Aussehen. Als ich nun die aus Petroläther, Äther, sowie Alkohol erhaltenen Krystalle je für sich in einem Glasschälchen trocknete, und zu diesem Zweck in einen Vakuum-Schwefelsäureexsikkator brachte, bemerkte ich nach etwa 8 Tagen, dass die aus Alkohol erhaltenen Krystalle ihren Glanz verloren hatten und einzelne

kleine Stückchen am Rand des flachen Schälchens feucht und zum Teil zerflossen waren. Allmählich verflüssigten sich die Krystalle vom Rande her, so dass sich zuletzt nur noch grössere Stücke in einem ziemlich beweglichen Öle befanden, welche sich aber auch bald lösten, so dass ein klares, farbloses, schwach aber angenehm riechendes Öl erhalten wurde von starkem Lichtbrechungsvermögen. Dasselbe fing bald an vom Rande her zu erstarren, so dass nach einigen Tagen das Öl eine warzenförmige amorphe Masse bildete. Doch zeigte jetzt der vorher farblose Körper ein undurchsichtiges, schwach grünlichgelbes Äusseres. Er löste sich leicht in Alkohol und schied sich beim Erkalten sofort in feinen voluminösen Nadeln aus. (Die aus Äther und Petroläther erhaltenen Krystalle veränderten sich dagegen auch nach längerem Stehen nicht). Als ich um diese Zeit das Laboratorium verliess und sämtliche Gasflammen ausdrehte, bemerkte ich in dem dunklen Zimmer einen starken Lichtschimmer, der bei näherer Besichtigung von dem Becherglase ausging, in dem ich eben die zerflossene Masse umkrystallisiert hatte. Diese Phosphoreszenz war so bedeutend, dass die Helligkeit genügte, um die Uhr abzulesen, sowie die allernächste Umgebung zu erhellen.

Der Körper wurde nun noch einmal in Alkohol und dann in Petroläther umkrystallisiert, wobei sich feine nadelförmige, geruch- wie geschmacklose Krystalle abschieden, die farblos waren. Unter dem Mikroskope zeigten sich diese feinen Nädelchen aus einer Menge noch kleineren leistenförmigen Kryställchen zusammengesetzt und besassen eine lebhafte Doppelbrechung. Der Schmelzpunkt lag bei 101°, während er vorher bei 58° gelegen war. Es musste demnach durch das Zerfliessen eine Umänderung im Molekül vor sich gegangen sein.

Um mehr Material zu erhalten und nun nachzu-

weisen ob eine Gewichtsveränderung stattfindet, wurden noch einmal 5,0 gr der β-Brompropenylverbindung, die aus Alkohol umkrystallisiert war, in dem gleichen Vakuum Schwefelsäureexsikkator gebracht und zwar auf einer tarierten Glasschale. Ich fand nun bis zum Zerfliessen eine Gewichtszunahme von 0,04 gr, als aber das Öl anfing fest zu werden stieg das Gewicht bis zum völligen Trocknen noch um 0,15 gr. Demnach war eine blosse Umlagerung ausgeschlossen, da eine Gewichtszunahme von beinahe 4 % stattgefunden hatte.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

Brombestimmung:

I. 0,1761 gr Substanz
AgBr = 0,2476 gr Br = 59,83 %.

II. aus 0,1129 gr Substanz
AgBr = 0,1582 gr Br = 59,62 %.

Verbrennungen:

I. aus 0,2267 gr Substanz
CO_2 = 0,2472 gr = 29,73 % C
H_2O = 0,0486 gr = 2,38 „ H.

II. aus 0,2437 gr Substanz
CO_2 = 0,2668 gr = 29,86 % C
H_2O = 0,0497 gr = 2,26 „ H.

Nach diesen Analysen kann die Gewichtszunahme nur durch Aufnahme von Wasser oder Sauerstoff erfolgt sein, wobei sich im ersteren Falle ein p-β-Brompropenolanisol gebildet hätte, im zweiten aber ein Keton. Doch kann hier die Analyse allein nicht Aufschluss geben wie aus der prozentischen Zusammensetzung zu ersehen ist.

Gefunden: (Durchschnittszahlen)	$C_6H_2Br_2{}^{OCH^2}_{CO\,CH\,Br\,CH_3}$ Berechnet für das Keton	$C_6H_2Br_2{}^{OCH_3}_{CH(OH)CH\,Br\,CH_3}$ Berechnet für den Alcohol
C = 29,79	C = 29,92	29,77
H = 2,32	H = 2,24	2,72
Br. = 59,72	Br. = 59,95	59,55

Wenn auch die Analysen, die mit grösster Sorgfalt ausgeführt wurden sehr gut auf das Keton stimmten, so konnte hier nur die Oxydation sowie Bromeinwirkung genauen Aufschluss geben ob hier ein Alcohol oder Keton vorlag.

Oxydation.

Dieselbe wurde mit Chromsäure in Eisessiglösung ausgeführt, sodass 3 Atome Sauerstoff einwirken konnten. Ich erhitzte nun längere Zeit am Rückflusskühler und versetzte hierauf die Lösung mit der 6 fachen Menge destillierten Wassers. Es schied sich hierbei ein weisser fester Körper ab, der aus Alkohol 2 mal umkrystallisiert die gleiche Krystallform sowie denselben Schmelzpunkt zeigte.

Brombestimmung:

I. aus 0,0904 gr Substanz
= 0,1269 gr AgBr = 59,74 % Br,

II. aus 0,1588 gr Substanz
= 0,2225 gr AgBr = 59,66 % Br.

Gefunden im Durchschnitt:
59,70 %.

Es wurde somit bei der Oxydation der Körper nicht verändert, ein Beweis, dass hier ein Keton vorlag und kein Alkohol.

Bromeinwirkung.

Ferner wurden noch 2,0 gr des Ketons in reinem Äther gelöst und 1 Mol. Brom zugesetzt, wobei weder Addition noch Substitution beobachtet werden konnte. Beim Verdunsten des Äthers und Broms blieben schöne farblose Nadeln zurück, die in Petroläther umkrystallisiert den gleichen Schmelzpunkt wie vorher zeigten.

Eine Brombestimmung bestätigte es, dass hier der unveränderte Körper vorlag.

I. aus 0,1401 gr Substanz
0,1982 AgBr = 59,85 % Br,

II. aus 0,1156 gr Substanz
= 0,1643 AgBr = 60,00 %.

Gefunden:	Berechnet für Keton:
59,92 % Br.	59,95 % Br.

Hiermit war also bewiesen, dass sich beim Zerfliessen von

$$C_6H_2Br_2 \begin{matrix} OCH_3 \\ CH=CBrCH_3 \end{matrix} + O =$$

$$C_6H_2Br_2 \begin{matrix} OCH_3 \\ CO\,CH\,Br\,CH_3 \end{matrix}$$

im Exsikkator das Keton gebildet hatte.

Bedingungen, die zur Bildung des Ketons erforderlich sind.

Es war von Anfang auffallend, dass nur die aus Alkohol erhaltenen Krystalle des p-β-Brompropenylanisol zerflossen waren, während die aus Äther und Petroläther unverändert blieben. Als aus diesem Grunde Kontrollversuche angestellt wurden, und zwar in einem andern Exsikkator, zerflossen auch die aus Alkohol erhaltenen Krystalle nicht mehr. Um den Grund zu erforschen, wurden nun mehrere Proben verschieden behandelt, und zwar wie folgt: (Verwendet wurden nur solche Krystalle, die aus Alkohol umkrystallisiert waren.)

1. Die Substanz wurde in einen Exsikkator gebracht, der mit reiner Schwefelsäure versehen war.
2. In einem Exsikkator, der mit gebranntem Kalk gefüllt war.
3. In einen luftdicht verschlossenen Raum, der voll-

ständig luftfrei und mit trockener Kohlensäure gefüllt war.

4. In einem eben solchen Raum nur mit feuchter Kohlensäure.
5. Sie wurde der freien Luft ausgesetzt.
6. In einer feuchten Kammer untergebracht.
7. Endlich wurde noch eine Portion in den schon längere Zeit in Gebrauch befindlichen Vakuum-Schwefelsäureexsikkator gebracht, wo die Substanz zuerst zerflossen war.

Hierbei machte ich nun die Beobachtung, dass die ersten 6 Portionen auch nach wochenlangem Stehen vollständig unverändert blieben, nur die Portion 7 in dem alten zuerst benutzten Exsikkator zerfloss und wandelte sich in das Keton um. Da ich in diesem Schwefelsäureexsikkator, der zum Evakuieren mittelst der Wasserstrahlluftpumpe eingerichtet war, öfters dazu benutzt hatte, Körper, die in ätherischer Lösung bromiert worden waren, von den letzten Resten von Äther zu befreien, worin öfters noch etwas überschüssiges Brom, sowie Bromwasserstoff enthalten war, so musste die Schwefelsäure des fraglichen Exsikkators auch Bromwasserstoff und Brom absorbiert haben.

Um zu sehen ob diesem Umstande die Oxydation zuzuschreiben war, so brachte ich in den mit reiner Schwefelsäure gefüllten Exsikkator (Versuch 1) etwas Bromwasserstoffsäure. Hierbei wurde nun beobachtet, dass sich die Krystalle schon am nächsten Tage verflüssigten und bald zum Keton erstarrten.

Weiter fand ich, dass die aus Alkohol gewonnenen Krystalle daher leichter zerflossen, da sie porös waren, während die aus Äther und Petroläther grösser und kompakter waren, daher schwerer angreifbar. Wurden sie zerrieben und auf die angegebene Weise behandelt, so liessen sie sich auch auf die geschilderte Weise in das Keton überführen.

Vergleicht man diese Resultate mit den von Hell und Hollenberg beim Anetholdibromid und Monobromanetholdibromid erhaltenen, so ergeben sich interessante Unterschiede in Bezug auf den Verlauf der Einwirkung des Natriumäthylats auf das Dibromanetholdibromid.

Während bei den bromärmeren Verbindungen durch das Natriumäthylat analog wie bei dem Isoeugenoldibromid zuerst der Ersatz des in der α-Stellung befindlichen Broms durch die Äthoxylgruppe stattfindet, dann weiterhin die Abspaltung des in der β-Stellung befindlichen Broms als Bromwasserstoff eintritt, so dass als Endprodukt ein α-Propenyläther entsteht, der erst durch Hydrolyse unter Abspaltung von Alkohol oder durch stärkeres Erhitzen unter Äthylenentwickelung in ein bromfreies Keton übergeht, findet bei dem bromreicheren Dibromanetholdibromid wie es scheint in erster Phase der Reaktion die Abspaltung von Bromwasserstoff statt und es entsteht ein β-Brompropenylderivat, aus welchem allerdings durch den oxydierenden Einfluss feuchter Bromdämpfe auch ein bromhaltiges Keton zum Vorschein kommt, das wie angegeben auffallende Phosphoreszenzerscheinungen zeigte.

Wenn man nämlich das frisch dargestellte Keton in Alkohol, Äther oder Petroläther umkrystallisiert, so scheiden sich rasch feine blendend weisse Krystallnädelchen aus, die ein so auffallend starkes Leuchten zeigten, dass diese Lichtquelle benutzt werden konnte um in nächster Nähe Körper zu beleuchten wie z. B. die Uhr oder ein Schriftstück. Ein leichtes Erwärmen der Flüssigkeit erhöhte die Lichtabgabe bedeutend, ebenso zeigten die trockenen Krystalle bei Handwärme starke Phosphoreszenzerscheinung doch nicht so stark wie die eben auskrystallisierten. Um nun zu konstatieren, ob es sich hier um Ausstrahlung von absorbiertem Licht oder eignem handle, wurde etwas von diesem

Keton in dem Dunkelzimmer hergestellt, das aber die gleichen Lichterscheinungen zeigte.

Im Spektrum erzeugt dasselbe eine grüne Linie, auch wirkten die Lichtstrahlen auf photographische Platten ein.

Bei längerem Aufbewahren verlor das Keton die Eigenschaft zu leuchten, ebenso beim Erwärmen mit Chromsäure. Es scheint hier eine labile Form des Ketons vorzuliegen, welche die Lichterscheinungen bewirkt und beim Übergehen in die stabile diese Fähigkeit verliert.

Oxydation des p-β-Brompropenylanisol.

$$C_6H_2Br_2 \begin{matrix} O\,CH_3 \\ CH\,C\,Br\,CH_3 \end{matrix}$$

Nachdem sich die leichte Oxydierbarkeit dieser Verbindung durch Brom erwiesen hatte, war es von Interesse festzustellen, wie ein anderes Oxydationsmittel einwirkt. Es wurde hierzu Chromsäure in Eisessig gelöst verwendet und am Rückflusskühler erhitzt, wobei sich Bromdämpfe entwickelten. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung in die 6fache Menge Wasser eingetragen, wobei sich ein Niederschlag bildete, der am nächsten Morgen durch Absaugen und Auswaschen mit Wasser gereinigt wurde.

Er löste sich leicht in Äther, Alkohol, kaustischen sowie kohlensauren Alkalien, in letzteren unter Kohlensäureentwickelung, was auf eine Säure hindeutete.

Der Niederschlag wurde nun durch Auflösen in Sodalösung und Ausfällen durch verdünnte Schwefelsäure gereinigt, wobei sich weisse voluminöse Flocken ausschieden, die nach dem Absaugen und Trocknen in Alkohol umkrystallisiert wurden. Schmelzpunkt 207°. Es lag nach alledem der Schluss nahe, dass sich

Dibromanissäure und Essigsäure gebildet hatte, was die Analyse auch bestätigte.

Brombestimmung:

aus 0,1670 gr Substanz =
AgBr 0,2009 = 51,05 % Br.

Verbrennung:

aus 0,1671 gr Substanz
CO_2 0,1885 gr = 30,71 % C,
H_2O 0,0315 „ = 2.08 „ H.

Gefunden:	Berechnet auf Dibromanissäure:
C = 30,71 %	C = 30,96 %
H = 2,08 „	H = 1,90 „
Br = 51,05 „	Br = 51,61 „

Demnach hatte sich Dibromanissäure gebildet nach folgender Gleichung:

$$3\,C_6H_2Br_2\begin{matrix}OCH_3\\CH\,C\,BrCH_3\end{matrix} + 4\,CrO_3 =$$

$$3\,C_6H_2Br_2\begin{matrix}C\,CH_3\\COOH\end{matrix} + CH_3COOH$$

(Essigsäure konnte natürlich nicht nachgewiesen werden, da die Oxydation in essigsaurer Lösung vorgenommen wurde.)

Einwirkung von 2 Natrium auf Dibromanetholdibromid.

Zuerst liess ich 1 Mol. Natriumäthylat auf 1 Mol. des Tetrabromids einwirken, indem ich 0,55 gr Natrium in wasserfreien Alkohol zu Natriumäthylat auflöste und 17,0 gr Dibromanetholdibromid zufügte.

Ich erhielt auf die schon angegebene Weise 13,5 gr der β-Brompropenylverbindung, auf die ich nun ein zweites Mol. Natriumäthylat einwirken liess. Hierbei wurde Natrium im Ueberschuss angewandt und am Rückflusskühler erhitzt.

Die Einwirkung ging sehr langsam vor sich, indem sich erst nach 4 stündigem Erhitzen kaum etwas Bromnatrium abschied. Ich liess daher weitere 4 Stunden einwirken, destillierte dann den Alkohol ab, nahm das zurückbleibende Öl in Äther auf und schüttelte mehreremals mit Wasser aus. Der Äther wurde nun nach dem Trocknen mit Chlorcalcium abdestilliert, wobei ein rötliches Oel zurückblieb, das einen eigentümlichen Geruch besass und sich im Vacuum destillieren liess. Bevor dies geschah wurde noch der wässrige Auszug untersucht, indem man ihn nach dem Ansäuern mit Äther ausschüttelte, doch blieb nach Trocknen und Abdestillieren des Äthers kein Körper zurück.

Der Hauptanteil des erhaltenen Öls ging bei 20 mm Druck bei 208—211 ° über und bei einer Rektifikation unter einem Druck von 18 mm bei 200—205 °.

Ich erhielt hierbei ein ziemlich leicht bewegliches Öl von hellgelber Farbe, das im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet wurde. Da es keine Neigung zeigte fest zu werden, wurde es analysiert.

Brombestimmung:

aus 0,1289 gr Substanz

AgBr 0,1800 = 59,34 % Br,

Verbrennung:

aus 0,1527 gr Substanz

CO_2 = 0,1797 gr = 32,09 % C,

H_2O = 0,0367 „ = 2,66 „ H.

$C_6H_2Br_2$ $\begin{matrix} O\,CH_3 \\ C \equiv C.\,CH_3 \end{matrix}$

Ausgangs-Material:	Gefunden:	Berechnet:
C = 31,16 %	C = 32,09 %	C = 39,44 %
H = 2,33 „	H = 2,66 „	H = 2,62 „
Br = 62,33 „	Br = 59,34 „	Br = 52,63 „

Demnach hatte das zweite Molekül Natrumäthylat sehr wenig eingewirkt, was sich auch daraus ergab, dass sich nach einigen Wochen Krystalle ausschieden, die den Sehmelzpunkt 58° zeigten und sich als die unveränderte β-Brompropenylverbindung erwiesen.

Tribromanetholdibromid.

$$C_6HBr_3 \begin{matrix} O\,CH_3 \\ CH\,Br\,CH\,Br\,CH_3 \end{matrix}$$

Diese Verbindung erhielt ich wie schon angegeben bei den Versuchen das Dibromanethol darzustellen und ist dort die Darstellungsmethode angegeben. Nach dieser Methode kann das Pentabromid leicht und in grossen Mengen erhalten werden. Es krystallisiert in feinen glänzenden farb- und geruchlosen Nadeln aus, die sich filzartig zusammen ballen.

Sie lösen sich leicht in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol, sind dagegen unlöslich in Säuren und Alkalien. Alkohol wirkt beim Erhitzen darauf ein, kann daher nicht zum Umkrystallisieren benutzt werden. Petroläther ist dazu am geeignetsten, indem er in der Siedehitze die Verbindung leicht löst, in der Kälte dagegen sehr wenig.

Schmelzpunkt 112°

Breuninger, der zuerst ein Tribromanetholdibromid darstellte und zwar durch Einwirken von Brom auf Monobromanetholdibromid in der Bombe, erhitzte 4 Stunden bei 100° und dann nochmals vier Stunden auf 160°. Er erhielt hierbei eine zähe Masse, die er in heissem, schwerflüchtigem Petroläther löste. Beim Erkalten schied sich zuerst ein harziger Körper ab, welcher von dem Petroläther getrennt, beim Stehen nach und nach erstarrte. Die dem entstandenen Krystallbrei anhaftenden harzigen Produkte presste er ab und krystallisierte mehreremals aus Petroläther um,

wobei die Krystalle den konstanten Schmelzpunkt 102,5° zeigten. Die Ausbeute war hierbei so gering, dass er auch die harzigen Produkte zu Versuchen benutzen musste.

Es scheint demnach das von mir gefundene Tribromanetholdibromid eine isomere Verbindung zu sein.

Brombestimmung:
aus 0,1520 gr Substanz
0,2600 gr AgBr = 72,74 % Br.

Verbrennung:
von 0,1940 gr Substanz
CO_2 0,1620 gr = 22,77 % C,
H_2O 0,0370 gr = 2,02 „ H.

Gefunden:	Berechnet:
C = 22,77 %.	C = 22,01 %.
H = 2,65 „	H = 2,65 „
Br = 72,74 „	B = 73,39 „
	O = 2,91 „

Einwirkung von Natriumäthylat.

Zuerst liess ich 1 Mol. Natriumäthylat und dann 2 Mol. auf 1 Mol. des Pentabromid einwirken. Es bildeten sich hierbei sehr dickflüssige Öle, die weder fest wurden, noch sich destillieren liessen. Da bei verschiedenen Einwirkungsprodukten die Analysen verschieden ausfielen, so versuchte ich Natriumäthylat im Überschuss einwirken zu lassen. Zu diesem Zwecke liess ich 4 Mol. Natriumäthylat auf 1 Mol. Tribrom anetholdibromid einwirken.

Die Einwirkung war so energisch, dass bei jedesmaligem Eintragen von einer Portion Pentabromid die alkoholische Lösung aufkochte. Ich erhitzte dann noch 2 Stunden am Rückflusskühler, destillierte den Alkohol ab und schüttelte den Rückstand mit Wasser aus, wobei derselbe sich löste und durch Äther nicht aus-

geschüttelt werden konnte. Erst nach dem Ansäuern konnte das Öl mit Äther ausgeschüttelt werden, worauf derselbe noch mehrmals mit Wasser ausgewaschen wurde. Nach dem Entwässern mit Chlorcalcium, destillierte ich den Äther ab, wobei ein rötlich braunes dickflüssiges Öl zurückblieb, das sich leicht in Alkohol, Äther sowie Natronlauge löste, mit Ammoniak gab es sofort eine feste Verbindung. Es wurde nun versucht einen Äther dieses phenolartigen Körpers darzustellen, indem man denselben in Natronlauge löste und mit Jodmethyl in einer Wasserbadbombe 4 Stunden lang erhitzte. Nach dem Erkalten hatte sich auf dem Boden der Bombe eine ölige Schicht ausgeschieden, die in Äther aufgenommen, mit Wasser ausgeschüttelt und über Chlorcalcium getrocknet wurde. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein bräunliches Öl, das sich im Vakuum destillieren liess und in der Hauptsache bei 23 mm Druck zwischen 201—203° überging.

Brombestimmung:

aus 0,1919 gr Substanz
0,2022 gr AgBr = 45,23% Br.

Elementaranalyse:

von 0,1998 gr Substanz
0,2755 gr CO_2 = 37,60% C,
0,0616 gr H_2O = 3,42 „ H.

Nach dieser Analyse hat sich nun ein Körper gebildet, der folgende Zusammensetzung verlangt:

At C 11
„ H 12
„ O . 3
„ Br 2.

Es waren somit 3 Bromatome aus einem Mol. Tribromanetholdibromid herausgenommen worden, wodurch sich auch die Bildung eines Phenols erklären lässt. Es haben sich ausser den 2 At. Brom in der

Seitenkette auch noch 1 At. Brom im Kern abgespalten und dafür ist die Hydroxylgruppe eingetreten, wodurch sich ein Phenol gebildet hat. In Natronlauge bildete sich das Natriumsalz, das mit Jodmethyl sich in einen Äther überführen liess:

$$C_6HBr_3\begin{matrix}ONa\\OCH_3\\CO\,CH_2CH_3\end{matrix} + JCH_3 =$$

$$NaJ + C_6HBr_2\begin{matrix}(OCH_3)_2\\CO\,CH_2\,CH_3\end{matrix}$$

Diese Verbindung verlangt die Zustammensetzung:

C	37,50 %.	Gefunden:	
H	3,40 „	C	37,60 %
Br	45,45 „	H	3,42 „
O	13,64 „	Br	45,23 „

Dieser Äther wäre isomer mit dem aus dem Dibromisoeugenolmethyläther resultirendem Keton.

Versuch das freie Phenol darzustellen.

Das bei der Einwirkung von überschüssigem Natriumäthylat auf Tribromanetholdibromid entstehende rötlich-braune Öl, das wie umstehend angegeben in einen Methyläther umgewandelt worden war, wurde nun versuchsweise einer Destillation im Vakuum unterworfen. Da dies ging, wurde mehr von diesem Phenol dargestellt und destilliert, wobei es bei 215° unter einem Druck von 25 mm überging. Das erhaltene dicke Öl zeigte ein klares gelbliches Äussere und hatte einen schwachen Geruch nach Carbolsäure.

Es löste sich leicht in Laugen, sowie in Äther und Alkohol, mit Ammoniak bildete es sofort ein festes Salz.

Brombestimmung:

aus 0,1612 gr Substanz = 0,1800 gr AgBr = 47,51 % Br,
„ 0,2175 „ „ = 0,2453 „ „ „ = 47,94 „ „

Elementaranalyse lieferte aus:

0,1532 gr Substanz

0,1980 gr CO_2 = 35,24 % C,

0,0451 „ H_2O = 3,27 „ H.

Nun verlangt die Formel:

C_6HBr_2 $\begin{matrix}OH\\OCH_3\\CO\,CH_2\,CH_3\end{matrix}$

	Gefunden:
C = 35,51 %.	C = 35,24 %.
H = 2,96 „	H = 3,27 „
Br = 47,53 „	Br = 47,72 „
O = 14,20 „	

Dieses Keton ist demnach eine isomere Verbindung des aus dem Dibromisoeugenol entstehenden Ketons.

Bromeinwirkung auf den Methyläther dieses Phenols.

Es wurden 5 gr dieses Körpers in wasserfreiem Äther aufgelöst und 1 Mol. Brom tropfenweise hinzugefügt. Als die Bromfärbung bestehen blieb, wurde die ätherische Lösung bei Seite gestellt, wobei nach dem Verdunsten des Äthers eine krystallinische Masse zurückblieb, die aus Petroläther umkrystallisiert wurde. Die zum Theil schön ausgebildeten doppelt brechenden Krystalle waren von rhomboëdrischem Habitus und unvollkommener Spaltbarkeit; sie zeigten schwache Polarisationsfarben. Schmelzpunkt 76—77 %.

Brombestimmung:

aus 0,1257 gr Substanz

0,1642 gr AgBr = 55,58 Br.

Eine Elementaranalyse ergab folg. Resultat:

I. von 0,1730 gr Substanz

CO_2 0,1921 gr = 30,28 % C,

H_2O 0,0359 „ = 2,17 „ H,

II. von 0,1599 gr Substanz

CO_2 0,1754 gr = 29,91 % C,

H_2O 0,0358 „ = 2,48 „ H.

Aus den Analysen geht hervor, dass 1 Bromatom substituiert wurde und sich ein gebromtes Keton gebildet hat nach folgender Formel:

$$C_6HBr_2\begin{matrix}(OCH_2)_2\\ COCH_2CH_3\end{matrix} + Br_2 =$$

$$C_6HBr_2\begin{matrix}(OCH_3)_2\\ COCHBrCH_3\end{matrix} + HBr.$$

Berechnet:	Gefunden:
C = 30,62 %.	C = 30,28 %.
H = 2,55 „	H = 2,37 „
Br = 55,68 „	Br = 55,58 „
O = 11,13 „	

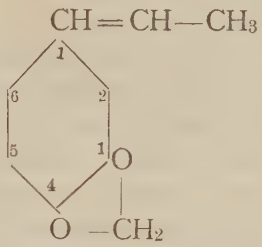
Auf das Phenol selbst wirkt Brom ebenfalls ein, doch resultierte ein dickes schmieriges Öl, das nicht krystallisierte.

II.

Einwirkung von Natriumäthylat auf die Bromide des Isosafrols.

Darstellung von Isosafrol.

Allyl-3,4brenzcatechin-methylenäther oder Safrol. (Shikimol.)



Propenyl-3,4brenzcatechie-methylenäther oder Isosafrol.

Das zu diesem Zweck verwendete Safrol wurde von Schimmel & Comp. bezogen und hatte ein spec. Gewicht von 1,108 (Siedepunkt 230°). Das Safrol kann auf zwei verschiedenen Wegen in Isosafrol übergeführt werden. Ciamician und Silber[1] lassen 500 gr Kalihydrat in 1000 ccm 94% Alkohol soweit als möglich lösen, worauf 200,0 gr Safrol zugesetzt werden und die Lösung 24 Stunden lang im Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt wird. Die Flüssigkeit, welche eine braune Färbung angenommen hat, versetzt man nun mit ca. 300 ccm Wasser und destilliert den Alkohol soweit als möglich ab. Hierauf wurde nach weiterem Zusatz von 500 ccm Wasser die ölige Schicht von der

[1]) B. 23. 1159.

wässrigen getrennt und letztere noch mit Äther ausgezogen. Der ätherische Auszug wurde nun mit dem Öle vereint, mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt und mit Chlorcalcium entwässert. Nach dem Abdestillieren des Äthers unterwarf man das Öl der Destillation, wobei etwa 150,0 gr Isosafrol bei 245—247° übergingen.

Die zweite Methode, welche ich fernerhin immer vorzog, ist von Eykmann angegeben.[1] Es wurden 4,0 gr Natrium in möglichst wenig wasserfreiem Alkohol unter Erwärmen in einem grösseren Rundkolben am Rückflusskühler gelöst. Den überschüssigen Weingeist destillierte man sofort ab, worauf man den Kühler mit einer doppelt tubulierten Vorlage mit einer Wasserstrahlpumpe verband und evakuierte. Den Kolben erhitzte man in einem Ölbade bis 150°. Nachdem nun aller überschüssige Alkohol verjagt war, wurde der farblosen, festen, voluminösen Masse 200,0 gr Safrol zugesetzt, worauf man etwa 4 Stunden im Ölbad bei 200° erhitzte. Nach dem Erkalten fügte man Äther hinzu, schüttelte mit Wasser öfter aus, um das Natriumäthylat zu entfernen und entwässerte die ätherische Lösung mit Chlorcalcium. Man erhält hier sofort ein fast farbloses Öl, das beim Destillieren grösstenteils bei 245 – 247° übergeht.

Einwirkung von Natriumäthylat auf Isosafroldibromid.

Bei der Bromierung des Isosafrols muss mit grösster Vorsicht gearbeitet werden, da das Brom sehr leicht in den Kern eintritt, es wurden daher nur kleinere Mengen auf einmal in Arbeit genommen.

Ich löste gewöhnlich 20,0 gr Isosafrol in der vierfachen Menge wasser- und alkoholfreien Äther, worauf unter Abkühlung und Umrühren mittelst eines Witt-

[1]) B. 23. 855.

schen Centrifugalrührers 1 Mol. Brom (6,5 ccm) tropfenweise hinzugefügt wurde. Sobald eine bräunliche Färbung bestehen blieb, von überschüssigem Brom herrührend, wurde mit schwefliger Säure entfärbt. Das Brom wird hierbei ohne jede Bromwasserstoffentwicklung addiert nach folgender Gleichung:

$$C_6H_3(O_2CH_2)CH{:}\,CH.CH_3 + Br_2 = C_6H_3(O_2CH_2)\underset{\displaystyle CHBr}{\underset{|}{CHBr}}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{}}.$$

Nach Entfernung der schwefligen Säure durch Ausschütteln mit Wasser wird mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestilliert. Hierbei ist zu starkes Erwärmen zu vermeiden, da leicht eine Verfärbung des Öles eintritt. Nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator zeigte das so erhaltene Isosafroldibromid ein schönes, klares, farbloses Aussehen, sowie einen angenehmen aromatischen Geruch. Es konnte durch keinerlei Mittel zur Krystallisation gebracht werden, auch liess es sich im Vakuum nicht destillieren.

Eine Brombestimmung ergab folgendes Resultat:

I. aus 0,1920 gr Substanz
0,2210 gr AgBr = 49,21 % Br,

II. aus 0,1721 gr Substanz
0,1989 gr AgBr = 49,17 % Br.

Gefunden:	Berechnet:
49,21 %.	49,68 % Br.
49,17 „	

Da Wallach und Pond[1] schon die Einwirkung von 2 Mol. Natriumäthylat auf das Isosafroldibromid untersucht hatten[1], wobei sie das Keton

$$C_6H_3(O_2CH_2)CO\,CH_2\,CH_3$$

[1]) B. 23. 1163.

erhielten, so versuchte ich zuerst 1 Na darauf einwirken zu lassen und zwar als Natriumäthylat.

1,4 gr Natrium wurden in wasserfreiem Alkohol gelöst und diese Natriumäthylatlösung unter beständigem Umrühren in 20,0 gr Isosafroldibromid eingetragen, um jeden Überschuss von Natriumäthylat zu vermeiden. Die Einwirkung geht rasch und unter grosser Wärmeentwickelung vor sich, so dass abgekühlt werden muss. Weiteres Erhitzen am Rückflusskühler ist nicht nötig, da die Flüssigkeit sofort neutral reagiert. Man destillierte daher den Alkohol ab, nahm das zurückgebliebene Öl in Äther auf und schüttelte die Lösung mit Wasser aus. Nachdem die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet war, destillierte man den Äther ab und erhielt auf diese Weise aus 80,0 gr Isosafroldibromid 58,0 gr eines bräunlichen Öles, das leichter beweglich war als das Dibromid. Da dasselbe nicht erstarrte und aus den gewöhnlichen Lösungsmitteln sich immer wieder als Öl ausschied, so versuchte ich eine kleine Probe des Öles im Vakuum zu destillieren, was auch gelang, worauf ich alles Öl der Destillation unterwarf und folgende Resultate erhielt:

Fraktion:	Druck in mm:	Temperatur:
I.	14	138—145°,
II.	14	145—150°,
III.	11	150—155°,
IV.	10	155—160°,
V.	10	160—162°,
VI.	10	162—165°,
VII.	10	165—170°.

Die Hauptmenge, etwa 35,0 gr, ging zwischen 160—170° über. Diese drei letzten Fraktionen stellten ein farbloses, leicht bewegliches Öl dar und hatten einen angenehmen Geruch nach Fruchtäther. Die Brombestimmungen dieser Fraktionen zeigten folgendes Resultat:

Fraktion 160—162°

von 0,1942 gr Substanz = 0,1344 gr AgBr = 29,44 % Br.

Fraktion 162—165°

I. von 0,1666 gr Substanz = 0,1166 gr AgBr = 29,77 % Br.

II. von 0,1801 gr Substanz = 0,1267 gr AgBr = 29,93 % Br.

Fraktion 165—170°

I. von 0,1449 gr Substanz = 0,1026 gr AgBr. = 29,60 % Br.

II. von 0,1965 gr Substanz = 0,1381 gr AgBr = 29,65 % Br.

Die Verbrennungen ergaben folgende Zahlen:

Fraktion 160—162°

von 0,1986 gr Substanz

H_2O 0,0910 gr = 5,09 % H.
CO_2 0,3626 gr = 49,79 „ C.

Fraktion 162—165°

I. von 0,1917 gr Substanz

H_2O 0,0848 gr = 4,91 % H,
CO_2 0,3554 gr = 50,51 „ C.

II. von 0,1792 gr Substanz

H_2O 0,0740 gr = 4,58 % H,
CO_2 0,3330 gr = 50,60 „ C.

Fraktion 165—170°

I. von 0,2053 gr Substanz

H_2O 0,0865 gr = 4,68 % H,
CO_2 0,3800 gr = 50,48 „ C.

II. von 0,1783 gr Substanz

H_2O 0,0762 gr = 4,74 % H.
CO_2 0,3307 gr = 50,58 „ C.

Zusammenstellung
der gefundenen Resultate.
(Durchschnittswerte.)

Fraktion	160—162 °:	162—165 °:	165—170 °:
C	49,79 %.	50,55 %.	50,53 %.
H	5,09 „	4,80 „	4,63 „
Br	29,44 „	29,85 „	29,58 „

Die Einwirkung von dem 1 Mol. Natriumäthylat kann nun folgendermassen vor sich gegangen sein:

I. $C_6H_3\begin{matrix}(O_2)CH_2\\CHBrCHBrCH_3\end{matrix} + NaOC_2H_5 =$

$C_6H_3\begin{matrix}(O_2)CH_2\\CHCBrCH_3\end{matrix} + NaBr + C_2H_5OH.$

II. $C_6H_3\begin{matrix}(O_2)CH_2\\CHBrCHBrCH_3\end{matrix} + NaOC_2H_5 =$

$C_6H_3\begin{matrix}(O_2)CH_2\\CH(OC_2H_5)CHBrCH_3\end{matrix} + NaBr.$

Diese Verbindungen haben nun folgende Zusammensetzung:

Fraktion 160—162 °	$C_6H_3\begin{matrix}(O_2)CH_2\\CH(OC_2H_5)CHBrCH_3\end{matrix}$	$C_6H_3\begin{matrix}(O_2)CH_2\\CHCBrCH_3\end{matrix}$
Gefunden:	Berechnet:	
C 49,79 %.	50,17 %.	49,79 %.
H 5,09 „	5,22 „	3,73 „
Br 29,44 „	27,87 „	33,19 „

Die gefundenen Werte stimmen nun einigermassen auf das nach Formel II. gebildete Isosafrolmonobromäthyloxyd. Der etwas zu kleine Gehalt an C und H, sowie der etwas zu grosse an Br, kommt jedenfalls daher, dass sich bei der Destillation schon etwas Äthylalkohol abgespalten haben wird.

Es wurde nun versucht, ob sich beim Erhitzen der Fraktionen im Ölbad Äthylalkohol abspalten lässt, was auch leicht gelang. Es destillierte nämlich bei 180 ° eine leicht bewegliche Flüssigkeit über, die in der

gekühlten Vorlage aufgefangen wurde. Dieselbe erwies sich ihrem Siedepunkte und Reaktionen nach als Äthylalkohol, der aber noch kleine Mengen von Bromäthyl enthielt.

Beim Erhitzen war also folgende Umsetzung vor sich gegangen:

$$C_6H_3\begin{matrix}(O_2)CH_2\\CH(OC_2H_5)CHBrCH_3\end{matrix} =$$

$$C_6H_3\begin{matrix}(O_2)CH_2\\CHCBrCH_3\end{matrix} + C_2H_5OH.$$

In viel kleinerem Umfange verlief nebenbei eine Reaktion nach dieser Gleichung:

$$C_6H_3\begin{matrix}(O_2)CH_2\\CH(OC_2H_5)CHBrCH_3\end{matrix} =$$

$$C_2H_5Br + C_6H_3\begin{matrix}(O_2)CH_2\\COCH_2CH_3.\end{matrix}$$

Das zurückgebliebene Öl zeigte nach dem Erkalten eine bräunliche Farbe und wurde nun weiterhin einer Destillation im Vakuum unterworfen. Es ging bei 12 mm Druck bei einer Temperatur von 150—162° über, während der Rest des Öles sich bei etwa 168° plötzlich unter Aufschäumen und Verkohlnng zersetzte. Bei einer zweiten Destillation ging die Hauptmenge bei 158—162° über und stellte ein klares, farbloses Öl dar, das auf der Haut brannte.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

Brombestimmung:

I. von 0,2434 gr Substanz = AgBr 0,1840 gr = Br 32,20 %.

II. von 0,2095 gr Substanz = AgBr 0,1595 gr = Br 32,40 %.

III. von 0,1779 gr Substanz = AgBr 0,1266 gr = Br 32,82 %.

Verbrennung:
von 0,1880 gr Substanz
CO_2 0,3460 gr = C 50,19 %.
H_2O 0,0670 gr = H 3,95 „

Die β-Brompropenylverbindung, die sich nach der Alkoholabspaltung gebildet haben muss, verlangt nun folgende Zusammensetzung:

Berechnet für $C_6H_3\begin{matrix}(O_2)CH_2\\CHCBrCH_3\end{matrix}$	Gefunden:
C 49,79 %.	50,19 %.
H 3,73 „	3,95 „
Br 33,19 „	32,82 „

Einwirkung von Natriumäthylat anf den β-Brompropenyl-3,4 brenzcatechinmethylenäther.

Ich versuchte nun noch das letzte Bromatom aus dieser Verbindung zu entfernen, indem ich Natriumäthylat im Ueberschuss darauf einwirken liess, und die Lösung am Rückflusskühler erhitzte. Es zeigte sich, dass dieses letzte Bromatom sehr schwer zu entfernen ist und erst nach einigen Stunden schied sich etwas Bromnatrium ab. Nach 6stündigem Erhitzen destillierte ich den Alkohol ab, nahm das zurückbleibende Öl in Äther auf und wusch das überschüssige Äthylat mit Wasser aus. Eine Analyse des getrockneten Öles zeigte einen Bromgehalt von 9 %. Ich liess daher noch einmal 5 Stunden Natriumäthylat einwirken und behandelte die Lösung wie das erste Mal. Da aber das erhaltene Öl immer noch 7 % Brom enthielt und keinerlei Neigung zeigte fest zu werden oder aus einem Lösungsmittel zu krystallisieren, so versuchte ich durch fraktionierte Destillation einen bromfreien Körper zu gewinnen, was zu folgenden Resultaten führte:

Fraktionen:	Druck:	Temperatur:	
I.	45 mm	165—170	
II.	„	170—175	(Hauptanteil)
III.	„	175—195	(rasch gestieg.)
IV.	„	195—210	
V.	„	210—225	
VI.	„	225—233	

Brombestimmung:

Fraktion 170—175°

von 0,2910 gr Substanz = 0,0354 gr Ag Br = 5,79 % Br,

Fraktion 195—210°

von 0,2972 gr Substanz = 0,0605 gr Ag Br = 9,69 % Br.

Da nach diesen Analysen etwa vorhandenes bromfreies Produkt in den niedrig siedenden Fraktionen zu suchen war, so wurden die 3 ersten noch einmal durchfraktioniert.

Fraktionen:	22 mm	Temperatur:	
I.	„	140—145°.	
II.	„	145—147 „	(grössere Fraktion)
III.	„	147—150 „	
IV.	„	150—155 „	
V.	„	155—160 „	
VI.	„	160—165 „	
VII.	„	165—170 „	

Diese Fraktionen waren mit Ausnahme von dem von 145—147° übergehenden Anteil alle ziemlich gleich gross, doch verschoben sich dieselben nach öfterem Durchfraktionieren immer mehr nach unten, so dass nach 5 Destillationen folgendes Ergebniss erzielt wurde:

Fraktionen:	Druck:	Temparatur:
I.	14 mm	120—125 °
II.	„	125—130 °
III.	„	130—135 °
IV.	„	135—140 °
V.	„	140—145 °
VI.	„	145—150 °
VII.	„	150—155 °

Da keine dieser Fraktionen ganz bromfrei war, und auch keine derselben Neigung zeigte zum krystallisieren, so stellte ich sämtliche Destillate in eine Kältemischung. Hierbei erstarrte nach kurzer Zeit die Fraktion 130—135 ° zu krystallinischen Blättchen und nach und nach auch die nächst höhere und zuletzt wurden sämtliche Fraktionen fest. Als nun die Kölbchen aus der Kältemischung genommen wurden, schmolzen die erstarrten Öle rasch wieder mit Ausnahme von Fraktion 130—135 ° sowie zum Teil auch Fraktion 135—140 °, wo die fast farblosen krystallinischen Blättchen von dem Öle abgesaugt werden konnten. Sie lösten sich sehr leicht in Alkohol, Äther Petroläther, Chloroform und Benzol, unlöslich waren sie in Wasser, Säuren und Alkalien, aus wenig Alkohol konnten sie umkrystallisiert werden. Es bildeten sich hierbei schöne tafelförmige Krystallblättchen, die ein starkes Lichtbrechungsvermögen (höher als Cassiöl), aber schwache Polarisationsfarben zeigten, und gerade auslöschend waren. Sie besassen einen angenehmen aromatischen Geruch. — Durch wiederholtes Durchfraktionieren wurde noch mehr von diesem Körper gewonnen. Schmelzpunkt: 43 °. Der umkrystallisierte Körper zeigte sich vollkommen bromfrei und die Analysen ergaben folgendes Ergebniss:

I. aus 0,2340 gr Substanz

CO_2 = 0,6440 gr = 75,05 % C,

H_2O = 0,1060 „ = 5,02 „ H,

II. aus 0,1773 gr Substanz

$CO_2 = 0{,}4898$ gr $= 75{,}30\,\%$ C,
$H_2O = 0{,}0829$ „ $= 5{,}19$ „ H,

Diese Zusammensetzung entspricht nun einem Derivat des Allylens, welches nach folgender Gleichung entstanden ist.

$$C_6H_3\begin{matrix}(O_2)CH_2\\CH:CBrCH_3\end{matrix} + C_2H_5ONa =$$

$$C_2H_5OH + NaBr + C_6H_3\begin{matrix}(O_2)CH_2\\C:C.CH_3\end{matrix}$$

Dieses Allylenderivat verlangt folgende Zusammenestzung:

Gefunden:	Berechnet:
C = 75,17	C = 75 %
H = 5,10	H = 5 „
	O = 20 „
	100 %.

Einwirkung von Brom auf dieses Produkt.

2,0 gr dieses Allylenderivates wurden in wasserfreiem Äther gelöst und 1 Mol. Brom (0,67 ccm) tropfenweise hinzugefügt. Es erfolgte eine energische Addition unter starker Wärmeentwickelung und sofortiger Entfärbung. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein klares farbloses Öl, das von dickflüssiger Consistenz war und keinen Geruch mehr besass. Es zeigte keinerlei Neigung fest zu werden, auch nach dem Trocknen im Vakuumexikkator. Es war weder aus Chloroform, Eisessig, Alkohol, Petroläther noch Äther krystallinisch zu erhalten und nahm mit der Zeit eine bräunliche Färbung an.

Eine Brombestimmung ergab folgendes Resultat:

I. aus 0,1635 gr Substanz
AgBr = 0,1945 gr = 50,06 % Br,

II. aus 0,1785 gr Substanz
AgBr = 0,2082 gr = 49,62 % Br.

Die Addition von Brom ging demnach so vor sich, dass die 3fache Bindung aufgehoben wurde, nach der Gleichung:

$$C_6H_3\begin{matrix}(O_2)CH_2\\ C:C.CH_3\end{matrix} + Br_2 = C_6H_3\begin{matrix}(O_2)CH_2\\ CBr:CBr\,CH_3\end{matrix}$$

Berechnet:	Gefunden:
Br = 50, 0 %.	Br 49,84 %.

Als dieses Öl nach sechsmonatlichem Stehen noch flüssig, einen grösseren Transport im Winter mitmachte, erstarrte es krystallinisch.

Einwirkung von 2 Molekülen Brom auf das Allylenderivat.

2,0 gr dieser Verbindung wurden in der 4fachen Menge wasserfreien Äthers gelöst und mit 2 Molekül Brom (1,33 cm) versetzt, indem man unter Umrühren dasselbe tropfenweise zufliessen liess. Hierbei wurde nur das erste Molekül Brom addiert, von da ab blieb die Lösung vom überschüssigen Brom braungefärbt.

Nachdem alles Brom hinzugefügt war, liess ich die Lösung einige Tage stehen, doch blieb auch nach dieser Zeit die Bromfarbe bestehen. Nun liess ich den Äther vollends verdunsten und entfernte den Bromüberschuss im Vakuumexsikkator. Das dickflüssige, klare, fast farblose und geruchlose Öl zeigte keinerlei Neigung fest zu werden. Die Brombestimmung zeigte folgendes Ergebnis:

von 0,2905 gr Substanz
AgBr = 0,3595 gr = 52,66 % Br.

Demnach hat nur 1 Mol. Brom eingewirkt, da die Formel

$$C_6H_3\begin{matrix}(O_2)CH_2\\ CBr_2CBr_2CH_3\end{matrix}$$

66,66 % Brom verlangt.

Der etwas zu hohe Bromgehalt rührt daher, dass bei dem längeren Einwirken von Brom etwas in den Kern substituiert wurde, worauf auch die Entwickelung von etwas Bromwasserstoff hindeutete. Es kann demnach nur 1 Mol. Brom addiert werden, woraus zu schliessen ist, dass in dem Allylenderivat keine 3fache Bindung existiert, sondern nur eine doppelte. Dies wird wahrscheinlich auf einer Polymerisation beruhen, wie folgende Gleichung veranschaulicht:

$$2\,C_6H_3\begin{matrix}(O_2)CH_2\\ CH{:}CBr.CH_3\end{matrix} + 2\,C_2H_5ONa =$$

$$2\,C_2H_5OH + 2\,Na + C_6H_3\begin{matrix}(O_2)CH_2\\ C=C-CH_3\\ |\quad|\\ C=C-CH_3\end{matrix}$$

$$C_6H_3\begin{matrix}\\ (O_2)CH_2.\end{matrix}$$

Die Einwirkung von Brom würde dann folgendermassen verlaufen:

$$C_6H_3\begin{matrix}(O_2)CH_2\\ \diagdown\\ \quad C=C-CH_3\\ \quad\ |\quad|\\ \quad C=C-CH_3\\ \diagup\\ C_6H_3\\ (O_2)CH_2\end{matrix} + 2\,Br_2 = C_6H_3\begin{matrix}(O_2)CH_2\\ \diagdown\\ \quad CBr.CBrCH_3\\ \quad\ |\quad|\\ \quad CBr.CBrCH_3\\ \diagup\\ C_6H_3(O_2)CH_2.\end{matrix}$$

Einwirkung von 2 Mol. Natriumäthylat auf Isosafroldibromid.

Wallach und Pond[1] haben diesen Vorgang schon studiert und gefunden, dass sich ein bromfreies Keton bildet von der Zusammensetzung:

$$C_6H_3\begin{matrix}(O_2)CH_2\\ COCI_2CH_3\end{matrix}.$$

Dasselbe schmilzt bei 39° und destilliert bei 13 mm Druck zwischen 153 und 154°. Ich ging auf die von Wallach und Pond angegebene Weise vor, indem ich 2 Mol. Natriumäthylat auf 1 Mol. Isosafroldibromid einwirken liess. Nach fünfstündigem Erhitzen am Rückflusskühler destillierte man den Alkohol ab und versetzte den Rückstand mit Wasser. Das abgeschiedene bräunliche Öl wurde noch einmal mit Wasser ausgeschüttelt, worauf mit Wasserdampf überdestilliert wurde, was sehr langsam vor sich ging. Als ich auf diese Weise etwa 50,0 gr Öl erhalten hatte, wurde es in Äther aufgenommen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein klares, fast farbloses Öl, das einer Destillation im Vakuum unterworfen wurde.

Bei der ersten Destillation stieg bei 16 mm Druck die Temperatur rasch auf 157°, wo dann innerhalb einiger Grade $^2/_3$ des Öles überging, worauf die Temperatur auf 185° stieg.

Nach 3maligem Durchfraktionieren verteilten sich die Destillate allmählich und zwar wie folgt:

[1]) B. 28. 2715.

Fraktion:	Druck:	Temperatur:	
I.	16 mm	145—150°	Hauptfraktion.
II.	„	150—155°	
III.	„	155—160°	
IV.	„	160—165°	
V.	„	165—170°	
VI.	„	170—180°	

Diese 6 Fraktionen erwiesen sich alle noch als bromhaltig, und da keine derselben beim Stehenlassen an der Luft Krystalle ausschied, wurden sie in eine Kältemischung gebracht, wobei sich nach einiger Zeit in Fraktion 155—160° Kryställchen ausschieden, die durch Absaugen von dem Öl getrennt wurden. Sie zeigten den Schmelzpunkt 43°, wie das vorher beschriebene Allylenderivat

$$C_6H_3\begin{matrix}(O_2)CH_2\\ C\vdots C\,.\,CH_3.\end{matrix}$$

Die Krystalle erwiesen sich als vollständig bromfrei und eine Analyse ergab folgendes Resultat:

Von 0,1806 gr Substanz

CO_2 0,3005 gr = 75,46 % C,
H_2O 0,0525 gr = 5,37 „ H.

Das Keton $C_6H_3\begin{matrix}(O_2)CH_2\\ CO\,CH_2\,CH_3\end{matrix}$

Verlangt:	Gefunden:
C = 67,41 %.	C = 75,46 %.
H = 5,61 „	H = 5,37 „
O = 26,96 „	

Die Analyse wie der Schmelzpunkt stimmen auf das Allylenderivat. Es bildet sich also auch bei direkter Einwirkung von 2 Mol. Natriumäthylat diese ungesättigte Verbindung, doch war die Ausbeute auf dem ersteren Wege durch aufeinanderfolgenden Abbau der Bromatome bedeutend besser.

Da Wallach angiebt, dass der Siedepunkt des Ketons bei 153 — 154° liegt, so versuchte ich aus dieser Fraktion das Oxim darzustellen. Ich löste daher 5 gr der Fraktion 150 — 155° in Alkohol und setzte eine Lösung von 5 gr salzsaurem Hydroxylamin in möglichst wenig Wasser gelöst hinzu, worauf ich 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzte. Doch konnte kein Oxim erhalten werden, obgleich noch ein Versuch im Bombenrohr gemacht wurde. Auch beim Bromieren des Öles (auf 10,0 gr Öl wurden 3 ccm Brom verwendet) konnte kein krystallinisches Einwirkungsprodukt erhalten werden, sondern es hinterblieb ein bräunliches dickflüssiges Öl.

Ebenso fielen die Versuche mit diesem bromierten Öle, ein Ammoniak- und Einwirkungsprodukt im Bombenrohr zu erhalten, negativ aus.

Da ich somit kein Keton nachweisen konnte, ist anzunehmen, dass die Einwirkung von 2 Natriumäthylat aus noch näher zu untersuchenden Gründen nach 2 verschiedenen Richtungen vor sich gehen kann, einmal so, dass sich mehr Keton bildet, ein anderes Mal aber hauptsächlich das Allylenderivat.

Monobromisosafroldibromid.

$$C_6H_2Br\begin{matrix}(O_2)CH_2\\CHBrCHBrCH_3\end{matrix}$$

Dieser Körper wurde zuerst von Ciamician[1] und Silber dargestellt, aber nicht näher untersucht. Sie erhielten denselben, indem sie 3,0 gr Isosafrol in 10 ccm Schwefelkohlenstoff lösten und dieser Lösung 15,0 Brom zusetzten und längere Zeit am Rückflusskühler erhitzten (es genügen schon 6,0 gr Br). Ich stellte das Monobromisosafroldibromid auf einfachere Weise dar, indem ich

1) B, 23. 1163.

Isosafrol in der 3 fachen Menge wasserfreien Äthers löste und 2 Molekül Brom langsam zufliessen liess (auf 30,0 gr Öl 20 ccm Brom). Beim Stehenlassen und Verdunsten des Äthers bildeten sich auf dem Boden des Gefässes mächtige Krystallkonglomerate, die beim Umkrystallisieren aus Petroläther in schönen sternförmigen Krystallen erhalten wurden, die aus säulenförmigen, gerade auslöschenden Kryställchen zusammengesetzt waren. Die Polarisationsfarben waren sehr schwach, während sie im splittrigen Bruch lebhaft polarisierten. Die Spaltbarkeit war eine unvollkommene. Durch Einimpfen eines Krystalles in eine Petrolätherlösung liessen sich sehr schöne grosse Krystalle züchten, die dem rhombischen System angehörten. Sie waren leicht in Äther, Chloroform, Petroläther, sowie Alkohol löslich, unlöslich in Säuren und Alkalien. Mit Alkohol erhizt gaben sie eine Schmiere, woraus keine Krystalle mehr zu erhalten waren. Der Schmelzpunkt liegt bei 109,5 °.

Eine Brombestimmung ergab folgendes Resultat:
von 0,2015 gr Substanz

$AgBr$ 0,2826 gr = 59,67 % Br.

Die Formel

$$C_6H_2Br\begin{matrix}(O_2)CH_2\\ CHBrCHBrCH_3\end{matrix}$$

verlangt 59,85 % Br.

von 0,1825 gr Substanz

CO_2 0,2000 gr = 29,83 % C,
H_2O 0,0378 „ = 2,30 „ H.

Gefunden:	Berechnet:
C = 29,88 %.	C = 29,92
H = 2,23 „	H = 2,24
Br = 59,67 „	Br = 59,85
	O = 7,99
	100,00

Einwirkung von 2 Mol. Natriumäthylat sowie 2 Mol. Natriummethylat.

Da das Einwirkungsprodukt von 1 Natriumäthylat auf 1 Mol. Monobromisosafroldibromid ein dickflüssiges, bräunliches Öl vorstellte, das sich im Vakuum nicht destillieren liess und dessen Analysen bei verschiedenen Einwirkungsprodukten verschiedene Resultate ergaben, weiterhin auch durch Einwirkung von Brom kein fester Körper gewonnen werden konnte, so versuchte ich 2 Mol. Natriummethylat darauf einwirken zu lassen. Zu diesem Zwecke wurden 1,5 Na in wasserfreiem Methylalkohol gelöst und 10,0 Monobromisosafroldibromid hinzugefügt. Nachdem ich eine Stunde am Rückflusskühler erhitzt hatte, erhielt ich ein helles, farbloses, dickes Öl, das sich auf keinerlei Weise zum Krystallisieren bringen liess. Eine Brombestimmung ergab folgendes Resultat:

I. von 0,2245 gr Substanz
AgBr 0,2172 gr = 41,11 % Br,

II. von 0,2520 gr Substanz
AgBr 0,2420 gr = 40,86 % Br.

Die Einwirkung von 2 Mol. Natriummethylat konnte nun so vor sich gehen:

$$C_6H_2Br\begin{matrix}(O_2)CH_2\\CHBrCHBrCH_3\end{matrix} + 2CH_3ONa =$$

$$2NaBr + 2CH_3OH + C_6H_2Br\begin{matrix}(O_2)CH_2\\C:C.CH_3.\end{matrix}$$

Diese Verbinduog würde aber 33,47 % Br verlangen.

Ferner hönnte sich das Keton bilden nach folgender Formel:

$$1.\quad C_6H_2Br\begin{matrix}(O_2)CH_2\\CHBrCHBrCH_3\end{matrix} \mid CH_3ONa =$$

$$NaBr + C_6H_2Br\begin{matrix}(O_2)CH_2\\CH(OCH_3)CHBrCH_3.\end{matrix}$$

$$2.\quad C_6H_2Br\begin{matrix}(O_2)CH_2\\ CH(OCH_3)CHBrCH_3\end{matrix} =$$

$$C_6H_2Br\begin{matrix}(O_2)CH_2\\ CO\,CH_2\,CH_3\end{matrix} + CH_3Br.$$

Dieses Keton würde einen Bromgehalt von 31,12 % verlangen.

Hieraus ergiebt sich, dass in dem erhaltenen Öle, welches noch über 40 % Brom enthielt, das Natriummethylat noch nicht genügend eingewirkt hatte. Das Öl wurde daher noch einmal mit überschüssigem Natriummethylat 5 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt, worauf man den Alkohol abdestillierte und den Rückstand in Äther aufnahm. Nachdem man diese Lösung noch einige mal mit Wasser ausgeschüttelt hatte, erwärmte man die ätherische Lösung mit Chlorcalcium und destillierte den Äther ab, wobei ein dickes, helles, fast farbloses Öl zurückblieb. Gleichzeitig liess ich auf andere 10,0 gr Monobromisosafroldibromid Natriumäthylat im Überschuss einwirken und erhitzte ebenfalls 5 Stunden am Rückflusskühler, worauf ich die Lösung wie bei der Methylateinwirkung angegeben behandelte. Das hierbei resultierende Öl war leicht beweglich, von gelblicher Färbung und besass einen eigentümlichen, angenehmen Geruch. Während nun das Natriummethylateinwirkungsprodukt auch jetzt noch keinerlei Neigung zeigte, fest zu werden, schieden sich bei dem Äthylatprodukt schon nach 24stündigem Stehen grosse, schöne Krystalle ab, die eine gelbliche Färbung zeigten, welche aber beim Erhitzen mit Tierkohle verschwand. Die Krystalle lösten sich leicht in Äther, Petroläther, Benzol, Chloroform, sowie Alkohol, unlöslich waren sie in Wasser, Säuren und Alkalien. Der Schmelzpunkt lag bei 37,5°.

Sie zeigten eine Auslöschungsschiefe zur Längsrichtung von 20° und sehr schwache Polarisationsfarben.

Prisma vorherrschend längsgestreckt nach der Vertikalaxe mit ausgebildeten Enden (Dom und Pyramiden).

Brombestimmung:

I. von 0,1783 gr Substanz
AgBr 0,1391 gr = 33,22 % Br,
II. von 0,1492 gr Substanz
AgBr 0,1166 gr = 33,25 % Br.

Verbrennung:

I. aus 0,1357 gr Substanz
CO_2 0,2500 gr = 50,24 % C,
H_2O 0,0394 gr = 3,22 „ H.
II. aus 0,1771 gr Substanz
CO_2 0,3266 gr = 50,29 % C,
H_2O 0,0485 gr = 3,04 „ H.

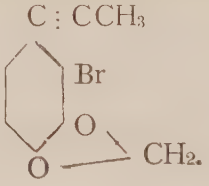
Durchschnittsresultat:

C = 50,26 %.
H = 3,13 „
Br = 33,24 „

Nun verlangt

das Allylenderivat:	das Keton:
C = 50,20	C = 46,69
H = 2,92	H = 3,76
Br = 33,47	Br = 31,12
O = 13,38	O = 18,67
99,97	

Hieraus ergiebt sich, dass sich nach der schon angegebenen Formel der Allylen-3,4-Monobrombrenzcatechinmethylenäther gebildet hat.



Bromeinwirkung.

Zuerst liess ich 1 Mol. Brom einwirken, indem ich 5,0 gr des Allylenderivats in wasserfreiem Äther löste und 1,1 ccm (1 Mol.) Brom tropfenweise zufliessen liess. Es erfolgte eine Addition unter lebhafter Wärmeentwickelung. Nach dem Verdunsten des Äthers erstarrte der Rückstand vollständig und wurde aus Petroläther umkrystallisiert. Trotz öfterem Umkrystallisieren konnten die Krystalle nicht farblos erhalten werden, sie wurden daher in Petroläther gelöst und längere Zeit mit Tierkohle erhitzt, wodurch sie bei nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol als farb- und geruchlose grössere Krystalle erhalten wurden von rhomboëdrischem Habitus. Sie waren leicht spaltbar, und es zeigten die leistenförmigen Spaltungsstücke eine gerade Auslöschung. Die Polarisationsfarben waren sehr lebhaft. Sie lösten sich leicht in Äther, Petroläther, Chloroform, sowie Alkohol, unlöslich in Säuren und Alkalien. Schmelzpunkt 65—66°.

Bestimmung des Bromgehaltes:

I. aus 0,2133 gr Substanz
AgBr 0,3007 gr = 60,00 % Br,

II. aus 0,2327 gr Substanz
AgBr 0,2316 gr = 59,95 % Br.

Verbrennung:

von 0,2105 gr Substanz
CO_2 0,2305 gr = 29,82 % C,
H_2O 0,0351 „ = 1,85 „ H.

Die Einwirkung ist demnach so vor sich gegangen, dass das Brom addiert wurde.

$$C_6H_2Br\begin{matrix}(O_2)CH_2\\ C:C.CH_3\end{matrix} + Br_2 = C_6H_2Br\begin{matrix}(O_2)CH_2\\ CBr:CBr.CH_3\end{matrix}$$

Dieser Dibrompropenyl-3,4-Monobrombrenzcatechinmethylenäther

Verlangt:	Gefunden:
C = 30,07 %.	C = 29,82 %
H = 1,75 „	H = 1,85 „
Br = 60,16 „	Br = 59,97 „
O = 8,02 „	

Einwirkung von 2 Mol. Borm.

Dieselbe verlief in derselben Weise wie bei dem Allylen-3,4-brenzcatechinmethylenäther. Das erste Mol. Brom wurde leicht addiert, das zweite wirkte nicht mehr ein. Die nach dem Verdunsten des Äthers und Verjagen des überschüssigen Broms zurückbleibende Masse zeigte den Schmelzpunkt 65—66° und denselben Bromgehalt wie die vorher beschriebene Verbindung.

Es ist hier also auch eine Polymerisation anzunehmen in der Art wie schon früher angegeben.

Einwirkung von Natriummäthylat auf Dimbrompropenyl-3,4-Monobrombrenzcatechinmethylenäther.

10,0 g dieser Verbindung wurden mit Natriumäthylat im Ueberschuss zusammengebracht und am Rückflusskühler erhitzt. Die Einwirkung ging sehr träge vor sich und erst nach mehrstündigem Erhitzen schieden sich Spuren von Bromnatrium ab. Nach 8 stündigem Kochen wurde der Alkohol abdestilliert und das überschüssige Äthylat durch ausschütteln mit Wasser entfernt, wobei ein bräunliches Öl zurückblieb, dass nicht fest wurde, und sich im Vakuum nicht destillieren liess. Da die Analysen bei verschiedenen Einwirkungsprodukten abweichende Resultate ergaben, so liess sich über die Einwirkungsart kein Schluss ziehen.

Höhere Bromeinwirkungsprodukte auf Isosafrol.

Da ich in der Litteratur nur Isosafroldibromid sowie Monobromisosafroldibromid erwähnt fand, versuchte ich zuerst das nächst höhere Bromprodukt darzustellen. Ich kam dabei auf 2 verschiedenen Wegen zum Ziel.

Zunächst löste ich 5,0 Isosafrol in wasserfreiem Äther und trug etwas mehr als 3 Mol. Brom ein. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein dickflüssiges Öl zurück, das noch überschüssiges Brom enthielt. Nach etwa 3 Wochen erstarrte dasselbe und es wurden beim Umkrystallisieren aus Petroläther schöne Krystalle erhalten. Rascher kommt man zum Ziele, wenn man nach der beim Dibromanetholdibromid angegebenen Methode bromiert. Man trägt das Isosafrol unter den dort angegebenen Vorsichtsmassregeln in Brom ein, wobei eine sehr lebhafte Reaktion stattfindet, und die ganze Masse rasch erstarrt. Beim Umkrystallisieren aus Petroläther wurden Krystallaggregate erhalten, die Spaltbarkeit zeigten und gerade auslöschend waren.

Die Polarisationsfarben waren sehr schwach, auch in dünnen Spaltungsstücken. Die Krystalle lösten sich leicht in Äther, Petroläther, Chloroform, Benzol und Alkohol, doch wirkte letzterer darauf ein und kann daher nicht zum Umkrystallisieren benutzt werden. Schmelzpunkt 130°.

Brombestimmung:

I. 0,1701 gr Substanz (von 1. Darstellungsmethode)
AgBr = 0,2659 gr = 66,41 % Br,

II. 0,2187 gr Substanz (von 2. Darstellungsmethode)
AgBr = 0,3415 gr = 66,56 % Br.

Verbrennung:

von 0,1965 gr Substanz
CO_2 0,1795 gr = 24,87 % C,
H_2O 0,0351 „ = 1,83 „ H.

Nach diesen Analysen hat sich ein Dibromisosafroldibromid gebildet.

$$C_6H_3\begin{matrix}(O_2)CH_2\\CH\,CH\,CH_3\end{matrix} + 3Br_2 =$$

$$2HBr + C_6HBr_2\begin{matrix}(O_2)CH_2\\CH\,Br\,CH\,Br\,CH_3.\end{matrix}$$

Berechnet:	Gefunden:
C 25,00 %.	C 24,87 %.
H 1,666 „	H 1,83 „
Br 66,66 „	Br 66,56 „
O 6,66 „	

Einwirkung von 1 Mol. Natriumäthylat auf 1 Mol. Dibromisosafroldibromid.

0,5 gr Natrium wurden in 40,0 gr wasserfreien Äthylalkohol gelöst und 10,0 gr Dibromisosafroldibromid eingetragen, worauf man 2 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzte. Es schied sich bald Bromnatrium ab und allmählich noch ein rötlich gefärbter voluminöser Niederschlag, der sich nach einer Stunde nicht mehr vermehrte. Nach dem Erkalten saugte man den Alkohol vom Niederschlage ab, worauf nach Abdestillieren des Alkohols der Rückstand mit dem Niederschlag vereinigt wurde, welchen man nun mit Wasser behandelte, um das Bromnatrium zu entfernen. Die krystallinische rötliche Masse, die nun zurückblieb, wurde in Petroläther umkrystallisiert, doch konnte trotz öfteren Umkrystallisierens diese rote Färbung nicht entfernt werden. Die Krystalle wurden daher mit Tierkohle in Petrolätherlösung am Rückflusskühler längere Zeit erhitzt, wobei sich beim Erkalten feine, blendend weisse Krystallnädelchen abschieden, die einen seidenartigen Glanz besassen. — Sie waren

geruchlos, schief auslöschend und zeigten lebhafte Polarisationsfarben. Sie lösten sich ziemlich schwer in Äther und Alkohol. Schmelzpunkt 150,5°.

Brombestimmung:

aus 0,1412 gr Substanz

AgBr 0,2007 gr = 60,45 % Br.

Verbrennung:

von 0,2213 gr Substanz

CO_2 0,2450 gr = 30,11 % C,

H_2O 0,0398 „ = 1,99 „ H.

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass die Einwirkung folgendermassen vor sich gegangen ist:

$$C_6HBr_2(O_2CH_2)CHBrCHBrCH_3 + C_2H_5ONa = NaBr + C_2H_5OH + C_6HBr_2(O_2CH_2)CH:CBrCH_3.$$

Berechnet:	Gefunden:
C = 30,03 %.	C = 30,11 %.
H = 1,75 „	H = 1,99 „
Br = 60,15 „	Br = 60,45 „
O = 8,02 „	

Einwirkung des Broms auf dieses Produkt.

Wenn sich, wie im Vorherigen ausgeführt wurde, eine β-Brompropenylverbindung gebildet hatte, so muss sich an der Seitenkette noch 1 Brommolekül anlagern lassen.

Ich löste daher 2,0 gr der Substanz in Äther durch Erhitzen am Rückflusskühler und fügte 1 Mol. Brom hinzu, wobei sich ein ölförmiger Körper ausschied. Als derselbe nicht erstarren wollte, wurde durch Reiben mit einem Glasstabe, versucht das Öl zum Krystallysieren zu bringen. Dasselbe erstarrte auch nach kurzer Zeit und die Masse wurde aus Petroläther umkrystallisiert. Nachdem noch einmal in Alkohol umkrystallisiert war, erhielt man farblose sowie geruchlose Krystallaggregate. Die einzelnen Krystalle waren,

spaltbar, gerade auslöschend und zeigten selbst in dünnen Spaltungsstücken sehr schwache Polarisationsfarben. Sie lösten sich in Äther, Petroläther, Alkohol und Chloroform. Schmelzpunkt 130 °.

Brombestimmung:

I. aus 0,1629 gr Substanz
AgBr 0,2735 gr = 71,45 % Br,

II. aus 0,1553 gr Substanz
AgBr 0,2622 gr = 71,48 % Br.

Die Bromeinwirkung ist demnach so vor sich gegangen, dass 1 Mol. Brom addiert wurde.

$$C_6HBr_2\begin{matrix}(O_2)CH_2\\CH:CBr.CH_3\end{matrix} + Br_2 =$$

$$C_6HBr_2\begin{matrix}(O_2)CH_2\\CHBrCBr_2CH_3\end{matrix}.$$

Gefunden:	Berechnet:
Br = 71,46 %.	Br = 71,55 %.

Einwirkung von 2 Mol. Natriumäthylat auf 1 Mol. Dibromisosafroldibromid.

20,0 gr dieses Körpers wurden mit Natriumäthylat im Überschuss am Rückflusskühler 6 Stunden lang erhitzt. Es schied sich neben Bromnatrium noch ein rötlicher Körper ab, wovon der Alkohol abgesaugt wurde. Der Rückstand, welcher nach Abdestillieren des Alkohols zurückblieb, wurde mit dem ersteren vereinigt, worauf zur Entfernung des Bromnatriums mit Wasser ausgewaschen wurde. Der zurückbleibende rötliche, krystallinische Körper war in Alkohol, Äther, sowie Petroläther ziemlich schwer löslich, unlöslich in Säuren und Alkalien. Er wurde aus Petroläther umkrystallisiert. Da die Farbe hartnäckig anhaften blieb, wurde mit Tierkohle in Petrolätherlösung längere Zeit

am Rückflusskühler erhitzt, wodurch eine farblose Lösung erzielt wurde. Es resultierten daraus äusserst feine, seidenglänzende, kurze Krystall-Nädelchen, die sich unter dem Mikroskop als rektangulär erwiesen (Monoklin).

Sie zeigten lebhafte Polarisationsfarben und eine Auslöschungsschiefe zur Längsrichtung von 8—10°.

Schmelzpunkt 180°.

Brombestimmung:

I. aus 0,1963 gr Substanz
AgBr 0,2317 gr = 50,13 % Br,

II. aus 0,2036 gr Substanz
AgBr 0,2404 gr = 50,24 % Br.

Verbrennung:

von 0,1596 gr Substanz
CO_2 0,2210 gr = 37,76 % C,
H_2O 0,0321 gr = 2,23 „ H.

Nach diesem Analysenergebnis hat sich ein Derivat des Allylens gebildet nach folgender Gleichung:

I. $C_6HBr_2\begin{matrix}(O_2)CH_2\\CH\,B\,CH\,Br\,CH_3\end{matrix} + C_2H_5ONa =$

$NaBr + C_2H_5OH + C_6HBr_2\begin{matrix}(O_2)CH_2\\CH\,CBr\,CH_3,\end{matrix}$

II. $C_6HBr_2CH\,CBr\,CH_3 + C_2H_5ONa =$

$NaBr + C_2H_5OH + C_6HBr_2\begin{matrix}(O_2)CH_2\\C:C.CH_3.\end{matrix}$

(Allylen-3,4 Dibrombrenzcatechinmethylenäther).

Gefunden:	Berechnet:
C = 37,76 %.	C = 37,73 %.
H = 2,23 „	H = 1,88 „
Br = 50,24 „	Br = 50,31 „
	O = 10,06 „

Einwirkungsprodukt von 1 Mol. Brom.

5,0 des Allylenderivats wurden in Äther gelöst und 1 Mol. Brom hinzugefügt. Da der Körper in Äther schwer löslich ist, wurde am Rückflusskühler bis zur Lösung und Entfärbung erhitzt, was ohne Bromwasserstoffentwicklung vor sich ging. Beim Verdunsten des Äthers schied sich eine amorphe harte Kruste aus, die beim Umkrystallisieren aus Petroläther warzenförmige Krystalle bildete, die sich in Äther, Chloroform, Petroläther, sowie Alkohol lösten. Unter dem Mikroskope zeigte das anscheinend amorphe Pulver krystallinische Beschaffenheit und schwache Polarisationsfarben.

Schmelzpunkt 110—111° C.

Brombestimmung:
aus 0,1956 gr Substanz
Ag Br 0,3070 gr = 66,82 % Br.

Es hat sich also analog den schon beschriebenen Allylenderivaten 1 Mol. Brom angelagert.

$$C_6HBr_3\begin{matrix}(O_2)CH_2\\C:C.CH_3\end{matrix} + Br_2 = C_6HBr_2\begin{matrix}(O_2)CH_2\\CBr\,CBr\,CH_3\end{matrix}.$$

Gefunden:	Berechnet:
Br = 66,82 %.	Br — 66,94 %.

Versuch, 2 Mol. Brom anzulagern.

Auch hier wurde, wie bei den analogen Verbindungen die Beobachtung gemacht, dass das Allylenderivat keine 4 freien Valenzen hat, sondern nur 2. Es muss daher noch durch nähere Untersuchung dieser Verbindungen entschieden werden, ob dies auf einer Polymerisation beruht, wie beim Isosafroldibromid schon ausgeführt wurde.

Versuche, das Tribromisosafroldibromid darzustellen, fielen alle negativ aus, auch bei der Einwirkung von überschüssigem Brom auf Monobromisosafroldibromid in der Glasbombe konnte nur das Tetrabromid erhalten werden.

Zusammenfassung der Resultate.

Es ergaben sich bei dem Dibromanetholdibromid und Tribromanetholdibromid interessante Unterschiede in Bezug auf den Verlauf der Natriumäthylateinwirkung. Während nach Hell und Hollenberg bei dem bromärmeren Anetholdibromid und Monobromanetholdibromid analog dem Isoeugenoldibromid zuerst der Ersatz des in α-Stellung befindlichen Broms stattfindet, dann weiterhin die Abspaltung des in der β-Stellung befindlichen Broms als Bromwasserstoff eintritt, wobei als Endprodukt ein α-Propenyläther entsteht, der erst durch Hydrolyse unter Abspaltung von Alkohol oder durch stärkeres Erhitzen unter Äthylenentwicklung in ein bromhaltiges Keton übergeht, findet bei dem bromreicheren Dibromanetholdibromid, wie es scheint, in erster Phase der Reaktion eine Abspaltung von Bromwasserstoff statt, und es entsteht ein β-Brompropenylderivat, aus welchem allerdings durch den oxydierenden Einfluss feuchter Bromdämpfe auch ein bromhaltiges Keton zum Vorschein kommt.

Auf das Tribromanetholdibromid wirkt Natriummethylat im Überschuss so heftig ein, dass ausser sämtlichem Brom der Seitenkette auch noch 1 Bromatom aus dem Kerne abgespalten wird.

Mit Zunahme des Bromgehaltes geht demnach die Abspaltung von Bromwasserstoff immer leichter vor sich.

Ein Propenyläther war nur bei dem Dibromid zu beobachten.

Weiter bildeten sich bei der Natriumäthylateinwirkung auf die Bromide des Isosafrols mit Vorliebe Allylenverbindungen, die analog den beim Anethol und Isoeugenol erhaltenen ein eigentümliches Verhalten gegen Brom zeigen.

Vorstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. C. Hell im Laboratorium für allgemeine Chemie an der Kgl. Technischen Hochschule in Stuttgart ausgeführt.

Es ist mir ein Bedürfnis, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. C. Hell, meinen innigsten Dank auszudrücken für die Unterstützung, welche er mir bei dieser Arbeit, wie bei meinen Studien im allgemeinen in so reichem Masse angedeihen liess.